

Röntgenstrukturanalyse von
homologen Kobalt- und Rhodium-
Cyclooctatetraen-Komplexen

ERICH FRIEDRICH PAULUS

1965



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Röntgenstrukturanalyse von homologen Kobalt-
und Rhodium-Cyclooctatetraen-Komplexen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Erich Friedrich Paulus

aus

Weierhof bei Neustadt an der Aisch

1965



1. Berichterstatter : Priv. Doz. Dr. H. P. Fritz

2. Berichterstatter : Prof. Dr.Ing. Dr.h.c. E. Wiberg

Tag der mündlichen Prüfung : 26.5.65

Dem Andenken meiner Mutter
und meinem Vater gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde von Januar 1963 bis Februar 1965 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von Herrn Priv. Doz. Dr. H. P. Fritz angefertigt. Der röntgenographische Teil wurde am Max-Planck-Institut für Eiweiß- und Lederforschung, Abteilung für Röntgenstrukturforschung, München, unter Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Hoppe durchgeführt.

Mit der am Institut für Plasmaphysik München-Garching installierten Rechananlage IBM 7090 wurden viele Rechnungen durchgeführt.

Meinen verehrten Lehrern,

Herrn Priv. Doz. Dr. H. P. Fritz,

Herrn Prof. Dr. W. Hoppe

und

Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer

bin ich für ihre Hilfsbereitschaft, für das mir entgegengebrachte Wohlwollen und für die finanzielle Unterstützung zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

Besonderen Dank schulde ich

Herrn Prof. Dr. Ing. Dr. h. c. Egon Wiberg

für das großzügige Überlassen von Institutsmitteln.

Als Direktor der Abteilung für Röntgenstrukturforschung am Max-Planck-Institut für Eiweiß- und Lederforschung hat mir

Herr Prof. Dr. W. Hoppe

in großzügigster Weise Arbeitsmöglichkeiten geboten, wofür ich ihm aufrichtig danken möchte.

Herrn Prof. Dr. O. S. Mills, Manchester

bin ich für eine aufschlußreiche Diskussion zu Dank verpflichtet.

Herzlich danken möchte ich

Herrn Dipl. Chem. Dr. R. Huber

für seine stete Hilfsbereitschaft und Diskussionsbereitschaft während der ganzen Doktorarbeit.

Nicht zuletzt möchte ich meinen Kollegen aus den Arbeitskreisen von Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer und Herrn Prof. Dr. W. Hoppe für ihre freundliche und kameradschaftliche Zusammenarbeit danken.

Danken möchte ich auch

Fräulein stud.phys. R. Beck,

die mir während des letzten Teils meiner Doktorarbeit viele zeitraubende Arbeiten abnahm.

Für Stipendien danke ich

dem Fonds der Chemie,

der Dr. Jost Henkel-Stiftung

und der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Inhaltsverzeichnis

Seite

1.	Einführung und Aufgabenstellung	1
2.	Kristallographische und röntgenographische Grundbegriffe	4
2.1	Ortsraum, reziproker Raum	4
2.2	Kristallsysteme, Kristallklassen, Raumgruppen	5
2.3	Beugung von <u>Röntgenstrahlen</u> an Kristallen ...	6
2.3.1	Der Beugungsvorgang	6
2.3.2	Theoretisch möglicher Aufnahmebereich	8
2.3.3	Aufzeichnung und Auswertung der Beugungs- bilder	9
2.3.3.1	Kameratypen	9
2.3.3.1.1	Präzessionskamera	9
2.3.3.1.2	<u>Weissenberg</u> kamera	10
2.3.3.2	Intensitätsmessungen	12
2.3.3.3	Zusammenhang zwischen den gemessenen Inten- sitäten und den Elektronendichten	13
3.	Synthese und <u>Röntgen</u> strukturanalyse von $C_8H_8(CoC_5H_5)_2$	17
3.1	Synthese und Erzeugung von Einkristallen ...	17
3.1.1	Synthese	17
3.1.1.1	Ausgangssubstanzen	17
3.1.1.2	Syntheseveruche an $\mu-C_8H_8(CoC_5H_5)_2$	17
3.1.2	Kristallisationsversuche	20
3.2	Elementarzellen- und Raumgruppenbestimmung .	22
3.3	Intensitätsmessungen	26
3.4	Die <u>Patterson</u> synthese	28
3.4.1	Berechnung der <u>Patterson</u> synthese	28
3.4.2	Theoretische Überlegungen zur Lösung der <u>Patterson</u> synthese	29
3.4.2.1	Zahl der Maxima	29
3.4.2.2	Lage der Maxima	33
3.4.2.2.1	Faltmolekülmethode	33
3.4.2.2.2	Gang der Lösung der <u>Patterson</u> synthese	34
3.4.3	Lösung der <u>Patterson</u> synthese	34
3.5	<u>Fourier</u> synthese der Elektronendichte	40

3.5.1	Kleinste-Quadrate-Programm OR FLS	40
3.5.2	Die mit OR FLS durchgeführten Berechnungen .	42
3.5.3	Abstands- und Winkelberechnungen	55
3.6	Ergebnisse der <u>Röntgenstrukturanalyse</u>	56
3.6.1	Die in dieser <u>Röntgenstrukturanalyse</u> erreichte Genauigkeit	56
3.6.2	Bedeutung der berechneten isotropen individuellen Temperaturfaktoren	59
3.6.3	Lage und Form der Cyclopentadienylringe	60
3.6.4	Lage und Form der Cyclooctatetraenringe	62
3.6.5	Koordinaten der Kobaltatome	62
3.6.6	Das "trimere Molekül"	64
4.	Vergleich der beiden homologen Verbindungen $\mu\text{-C}_8\text{H}_8(\text{CoC}_5\text{H}_5)_2$ und $\mu\text{-C}_8\text{H}_8(\text{RhC}_5\text{H}_5)_2$	71
4.1	Raumgruppenbestimmung an $\mu\text{-C}_8\text{H}_8(\text{RhC}_5\text{H}_5)_2$...	71
4.1.1	Kristallisationsversuche	71
4.1.2	Zellkonstanten, Raumgruppe und Zellinhalt ..	71
4.2	Lösung der Problemstellung	73
5.	Zusammenfassung	75
6.	Anhang: Strukturamplitudentabellen	77
7.	Literaturverzeichnis	109

1. Einführung und Aufgabenstellung

1961 gelang es, den ersten zweikernigen Metall- π -Komplex darzustellen ^{1,2)}, der nur Metall und Kohlenstoffringsysteme enthält. Es war die Verbindung μ -Cyclooctatetraen-bis-cyclopentadienyl-kobalt (I). Aus NMR- und IR-spektroskopischen Messungen wurde gefolgert, daß eine Doppelsandwichverbindung vorläge, bei der sich an den Achtring nach oben und unten je ein Kobaltatom und daran ein Cyclopentadienylring anschliesse (Abb.1). Aus NMR-Messungen folgt, daß zwei Cyclopentadienylkobalt-systeme vorliegen und daß der zentrale Achtring keinesfalls Sesselform besitzen kann, sondern entweder der Wannenform besitzt oder eben ist.

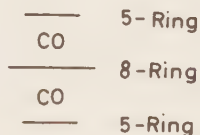
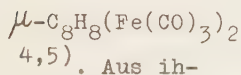


Abb.1

Aus der Zahl der Infrarot-Banden, die man dem $C_8H_8Co_2$ -System zuordnen kann, schlossen die Autoren, daß der C_8H_8 -Ring wahrscheinlich entweder eben oder vierzählig symmetrisch gebaut sei. Ein C_8H_8 -Ring mit Wannenform weist nämlich in diesem System 15 IR-aktive Normalschwingungen auf, während die anderen beiden Möglichkeiten entweder 4 oder 8 IR-aktive Normalschwingungen fordern, also die Bandenarmut des IR-Spektrums besser verstehen lassen. Für diese Struktur spricht auch, daß nur eine scharfe ν_{C-H} -Schwingung bei 2876 cm^{-1} vorliegt. Im Mai 1963 wurde über Darstellung und Struktur der homologen Rhodiumverbindung berichtet ³⁾. Da Rhodium in der Natur isotenpenrein als Rh^{103} vorkommt und dieser Kern den Kernspin $I = 1/2$ $\hbar$

besitzt, lassen sich im NMR-Spektrum Metall-Wasserstoff-Kopplungen beobachten. Die gefundene Dublett-Aufspaltung des dem C_8H_8 -Ring entsprechenden Resonanzsignals und die Intensitätsverhältnisse sprechen eindeutig dafür, daß jedes Rhodiumatom 4 Kohlenstoffatomen des zentralen Achtrings koordinativ zugeordnet ist. Alle 8 Kohlenstoffatome sind zwar gleichwertig, das Rhodiumatom koppelt jedoch nur mit den 4 Wasserstoffatomen der zwei ihm koordinativ zugeordneten 1,5-ständigen C=C-Bindungen. Dies ist nur mit einer Wannenform des Achtrings zu vereinbaren. Im IR-Spektrum sind auch tatsächlich mehr Banden vorhanden, die man dem $C_8H_8Rh_2$ -System zuordnen könnte, als es bei der homologen Kobaltverbindung der Fall ist.

Im Gegensatz zu diesen Arbeiten stehen röntgenographische Untersuchungen an der Verbindung



folgt, daß der zentrale Achtring leichte Sesselform, also "doppelte Butadienstruktur" besitzt.

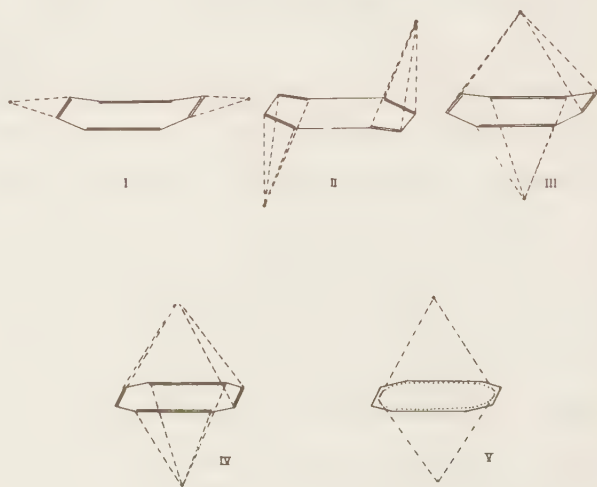


Abb.2

Damit stehen die in Abbildung 2 wiedergegebenen Strukturmöglichkeiten zur Diskussion.

Aufgabe dieser Arbeit war es, mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse quantitativ zu klären, welche Verhältnisse beim $\mu\text{-C}_8\text{H}_8(\text{CoC}_5\text{H}_5)_2$ vorliegen. Außerdem sollte festgestellt werden, welche Raumgruppe die homologe Rhodiumverbindung besitzt, um eine eventuell vorhandene Isomorphie der beiden Verbindungen festlegen zu können.

2. Kristallographische und röntgenographische Grundbegriffe

Im Gegensatz zu Molekülen in einem Gas oder einer Flüssigkeit nehmen Moleküle in einem Kristall feste Lagen ein, um die sie infolge der Wärmebewegung hin- und herschwingen. Da nur ganz bestimmte Lagen den energieärmsten Zustand darstellen, werden beim Kristallwachstum bestimmte Richtungen bevorzugt, und es kommt zur Ausbildung von Kanten und Flächen. Infolge dieser regelmäßigen, gitterartigen Anordnung kann ein Kristall für Licht entsprechender Wellenlänge als Beugungsgitter dienen. Es hat sich gezeigt ⁶⁾, daß Röntgenstrahlen dafür geeignet sind. Mit der Ausdeutung und Klärung von Beugungserscheinungen der Röntgenstrahlen an Kristallen befaßt sich die Röntgenographie. Im folgenden seien zuerst die hier gebräuchlichen Grundbegriffe kurz erläutert ^{7,8,9,10,11)}.

2.1 Ortsraum, reziproker Raum

Die kleinste Einheit, aus der ein Idealkristall aufgebaut werden kann, wenn man nur das Symmetrieelement der Translation anwendet, trägt den Namen Elementarzelle. Sie wird durch die drei Elementarzellenlängen a , b , c und die drei Winkel α (zwischen b und c), β (zwischen a und c) und γ (zwischen a und b) eindeutig bestimmt.

Diesem Ortsraum stellte P. P. Ewald ¹²⁾ den reziproken Raum gegenüber. In Vektorform geschrieben, lauten die Definitionsgleichungen:

$$\begin{aligned} \vec{a}'_0 \cdot \vec{b}_0 &= 0; & \vec{b}'_0 \cdot \vec{a}_0 &= 0; & \vec{c}'_0 \cdot \vec{a}_0 &= 0; \\ \vec{a}'_0 \cdot \vec{c}_0 &= 0; & \vec{b}'_0 \cdot \vec{c}_0 &= 0; & \vec{c}'_0 \cdot \vec{b}_0 &= 0; \\ \vec{a}'_0 \cdot \vec{a}_0 &= K^2; & \vec{b}'_0 \cdot \vec{b}_0 &= K^2; & \vec{c}'_0 \cdot \vec{c}_0 &= K^2; \end{aligned} \quad (1)$$

Die gestrichenen Größen sollen die reziproken und die nicht gestrichenen die normalen Zellkonstanten im Ortsraum darstellen. K^2 wird in der Röntgenographie entweder gleich der bei der Röntgenaufnahme verwendeten Wellenlänge λ oder gleich 1 gesetzt.

Das reziproke Vektorentripel steht also auf dem Vektorentripel des Ortsraums senkrecht. Beide Systeme haben den gleichen Ursprung. Für eine Ebene, die im Gitter des Ortsraums den Abstand $\vec{d}$ vom Ursprung besitzt, gilt:

$$\vec{d} = K^2 / \vec{g}, \quad (2)$$

wobei $\vec{g}$ einen Vektor im reziproken Gitter darstellt.

Durch diesen Vektor $\vec{g}$ wird nun eine Ebene im Ortsraum definiert. Es ist unmittelbar einzusehen, daß hierzu prinzipiell nur ganzzahlige Vielfache h , k und l der reziproken Gitterkonstanten nötig sind. Diese ganzzahligen Vielfachen stellen die Miller'schen Indizes dar.

2.2 Kristallsysteme, Kristallklassen, Raumgruppen

Man unterscheidet in der Kristallographie 7 Kristallsysteme. Durch das Kristallsystem wird das günstigste Koordinatensystem festgelegt, mit dem die kleinste Einheit eines Kristalls, die Elementarzelle, beschrieben werden kann. Wenn man noch die Symmetrieelemente Drehung (1-, 2-, 3-, 4- und 6-zählig) und Spiegelung an einer Ebene (Symmetrieebene) oder an einem Punkt (Inversionszentrum) einführt, so ergeben sich die 32 Kristallklassen, die die gleichen Symmetrieelemente besitzen wie die Punktgruppen in der Molekülspektroskopie. Führt man noch die Translation als Symmetrieelement in Verbindung mit der Drehung

oder Spiegelung ein (1-, 2-, 3-, 4- und 6-zählige Schraubenachse bzw. Gleitspiegelebene), so ergeben sich die 230 Raumgruppen. Dafür verwendet man die Hermann¹³⁾ - Mauguin'sche¹⁴⁾ oder die Schönflies'sche¹⁵⁾ Symbolik. Auch die von G.Menzer¹⁶⁾ neuerdings vorgeschlagene Raumgruppensymbolik hat sich als sehr praktisch und vor allem als sehr anschaulich erwiesen.

2.3 Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallen

2.3.1 Der Beugungsvorgang

Die Elektronen stellen die streuenden Teilchen in einem Kristall dar. Das Beugungsvermögen der einzelnen Gitterpunkte ist daher der Zahl der dort befindlichen Elektronen proportional.

Zwei Gitterpunkte A und B seien um den Vektor $\vec{r}$ in ihrer Lage verschieden (Abb.3).

Da die Lage sämtlicher Gitterpunkte durch ganzzahlige

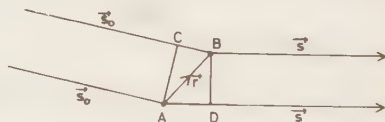


Abb.3

Vielfache der drei Translationsperioden ausgedrückt werden kann, gilt:

$$\vec{r} = u \cdot \vec{a} + v \cdot \vec{b} + w \cdot \vec{c} \quad (3)$$

Ein paralleler, monochromatischer Röntgenstrahl der Wellenlänge λ falle in Richtung $\vec{s}_0$ auf die beiden Gitterpunkte A und B ein. Die Atome an diesen Gitterpunkten werden zu Schwingungen angeregt und senden in der Richtung $\vec{s}$ Sekundärstrahlung aus. Dies ist nur dann der Fall, wenn

$$\begin{aligned} AD - CB &= \lambda \quad (\vec{r} \cdot \vec{s} - \vec{r} \cdot \vec{s}_0) \\ &= \lambda \cdot \vec{r} \cdot \vec{S}, \end{aligned} \quad (4)$$

wobei

$$\begin{aligned} |\vec{s}| &= |\vec{s}_0| = 1/\lambda \\ \vec{s} &= \vec{s} - \vec{s}_0 \\ \vec{r} \cdot \vec{s} &= N \end{aligned} \quad (5)$$

N stellt eine ganze Zahl dar. Da u, v und w von Null bis unendlich gezählt werden können, gilt

$$\begin{aligned} \vec{a} \cdot \vec{s} &= h, \\ \vec{b} \cdot \vec{s} &= k, \\ \vec{c} \cdot \vec{s} &= l. \end{aligned} \quad (6)$$

h, k und l sind ganze Zahlen und charakterisieren die Beugungsordnungen.

Die letzten drei Gleichungen sind unter dem Namen Laue'sche Gleichungen bekannt.

W. L. Bragg ¹⁷⁾ konnte zeigen, daß man die Röntgenbeugung als selektive Reflexion an Netzebenen ("Kristallflächen") deuten kann, wobei diese Indizes h, k, l den Miller'schen Indizes proportional sind. Es gilt ⁷⁾:

$$d = (\vec{a}/h) \cdot \vec{s} / |\vec{s}|, \quad (7)$$

wobei d den Abstand der realen Netzebene vom Koordinatennullpunkt darstellt. Da die Beträge von $\vec{s}$ und $\vec{s}_0$ gleich $1/\lambda$ sind, folgt

$$|\vec{s}| = 2 \cdot \sin \vartheta / \lambda \quad (8)$$

ϑ bedeutet den Glanzwinkel, d.h. die Hälfte des Ablenkungswinkels des Primärstrahls.

Da $(\vec{a}/h) \cdot \vec{s} = 1$, ergibt sich die Bragg'sche Gleichung zu:

$$d = \lambda / (2 \cdot \sin \vartheta). \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \text{Da } (\vec{a}/h - \vec{b}/k) \cdot \vec{s} &= 0, \\ (\vec{a}/h - \vec{c}/l) \cdot \vec{s} &= 0 \end{aligned} \quad (10)$$

schiedener Neigungen zur Papierebene kann der Bereich des reziproken Gitters erfaßt werden, der sich innerhalb der Grenzkugel mit dem Radius $2/\lambda$ befindet.

2.3.3 Aufzeichnung und Auswertung der Beugungsbilder

Die Lage und Form der Beugungsbilder wird meist noch auf photographischem Wege erfaßt. Dies ist auch in der vorliegenden Arbeit der Fall. Als Röntgenlichtquelle dient eine Röntgenröhre, die mit Hilfe eines entsprechenden Filters ein nahezu monochromatisches Röntgenlicht liefert. Meist werden gleichzeitig zwei prinzipiell voneinander verschiedene Kameratypen verwendet.

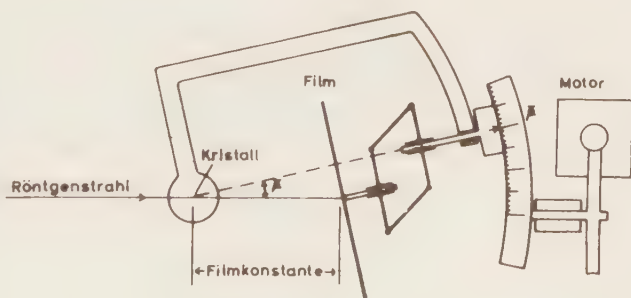
2.3.3.1 Kameratypen

2.3.3.1.1 Präzessionskamera

Abbildung 5 ¹⁰⁾ gibt das Prinzip dieses Bautyps wieder. Der Kristall

wird so einjustiert, daß er um eine reziproke Achse gedreht werden kann.

Die abgebildende reziproke Ebene des Kri-



Buergerkamera

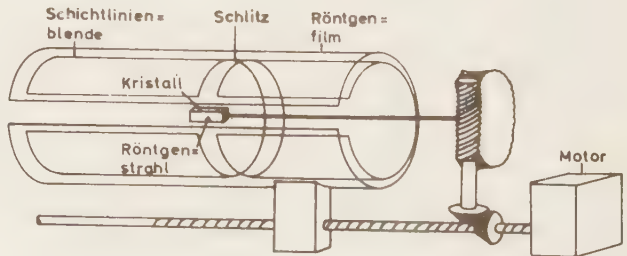
Abb.5

stalls steht parallel zur Filmebene. Der Kristall präzediert nun während der Röntgenaufnahme um die reziproke Achse mit

einem beliebig einstellbaren Winkel μ . Die Filmebene ist so mit den Bewegungen des Kristalls gekoppelt, daß sie auch bei den Präzessionsbewegungen ständig parallel zu der aufzunehmenden reziproken Kristallebene steht. Eine ebenfalls mit diesem System gekoppelte Schichtlinienblende bewirkt, daß der Kegel nur einer reziproken Schichtebene zum Film gelangt. Die Drehachse liegt in der abgebildeten reziproken Ebene. Durch die synchrone Kopplung der Filmbewegung mit der des Kristalls wird erreicht, daß das reziproke Gitter unverzerrt wiedergegeben wird. Nachteil dieser Kamera ist, daß nur die Vorwärtsreflexe einer Schichtebene aufgenommen werden können und daß höhere Schichtebenen einen großen blinden Fleck um den Ursprung zeigen.

2.3.3.1.2 Weissenbergkamera

Aus Abbildung 6¹⁰⁾ ist der schematische Bau dieses Kameratyps zu erkennen. Der Kristall



Weissenbergkamera

wird hier

Abb.6

um eine reale Achse gedreht. Die dazu senkrechte reziproke Ebene wird abgebildet.

Mit der Drehung des Kristalls ist eine in der Richtung der Dreh-

achse gelegene Translation des Films gegenüber den anderen Teilen der Kamera verbunden. Durch eine Schichtlinienblende wird die gewünschte Schichtlinie ausgeblendet.

Durch die Translation des Films wird die eindimensionale Schichtlinie der Drehkristallaufnahme in eine zweidimensionale Schichtebene aufgelöst. Da die Bewegungen des Kristalls und des Films nicht gleichartig sind, wird das reziproke Gitter verzerrt wiedergegeben. Die Kopplung der beiden Bewegungen ermöglicht aber eine eindeutige und bequeme Indizierung der Reflexe.

Die Äquiklinationmethode, bei der die in Abbildung 6 gezeigte Kamera noch um eine dort nicht eingezeichnete vertikale Achse gedreht werden kann, wird meist bei Intensitätsmessungen verwendet. Die Kamera wird dabei ungefähr um die Hälfte des Winkels gegenüber dem einfallenden Röntgenstrahl verdreht, um den die aufzunehmende Schichtlinie gegenüber der nullten Schichtlinie

abgelenkt ist

(Abb.7).

Vorteile dieser

Methode sind:

a. Es tritt kein

blinder Fleck

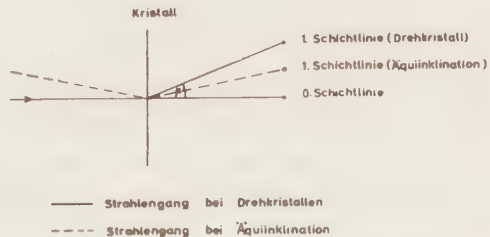
auf,

Abb.7

b. die Zahl der Schichtlinien, die photographisch erfaßt werden können, wird erhöht.

Beides kann an der Ewald'schen Grenzkugel gezeigt werden

(Abb.8)



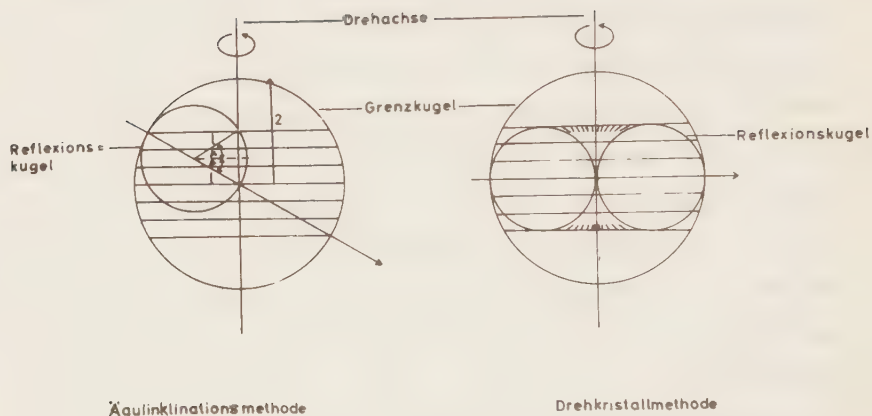


Abb.8

2.3.3.2 Intensitätsmessungen

Für Intensitätsmessungen hat sich die Weissenbergkamera am besten bewährt. Da die Intensitätsverhältnisse einer Schichtlinie meist so beschaffen sind, daß ein Film die Streubreite der relativen Schwärzungsintensitäten nicht mehr erfassen kann, wird ein ganzes Filmpaket (4 - 6 Filme) belichtet. Die einzelnen Filme werden dann aufeinander mit Hilfe geeigneter Meßpunkte skaliert. Die Schwärzungsintensitäten können entweder mit dem Auge geschätzt oder, was viel genauer ist, mit einem integrierenden Photometer vermessen werden.

Die so gemessenen Intensitäten müssen noch korrigiert werden. Die wichtigsten Korrekturen sind die Polarisations- und Lo-
rentzfaktorkorrekturen.

Durch das eingestrahlte Röntgenlicht werden die Elektronen der Atome zu Schwingungen angeregt; die Intensität ihrer Streustrahlung ist richtungsabhängig, da die Elektronen senkrecht zur Primärstrahlrichtung schwingen. Da die Röntgenstrahlen

nicht polarisiert sind, gilt folgender Korrekturfaktor, wenn ϑ den Glanzwinkel darstellt:

$$P = (1 + \cos^2 \vartheta) / 2$$

Je nach der Lage des reziproken Gitterpunktes auf der Ewald'schen Ausbreitungskugel ist die Zeit verschieden, während der eine Gitterebene in Aufnahmestellung steht. Der Lorentz-faktor gleicht diese Ungleichheiten für die einzelnen Reflexe wieder aus. Die Winkelabhängigkeit dieser Korrektur ist für die einzelnen Kamerateypen verschieden.

Der Lorentzfaktor und der Polarisationsfaktor werden meist zum Lorentz-Polarisationsfaktor zusammengefaßt und so tabelliert ¹⁸⁾. Für Drehkristall- und Schwenkaufnahmen beträgt dieser Faktor zum Beispiel:

$$P.L = (1 + \cos^2 2\vartheta) / (2 \cdot \sin^2 \vartheta) \cdot \cos \vartheta / \sqrt{\sin^2 \psi - \sin^2 \vartheta} \quad (11)$$

wobei ψ den Winkel zwischen der Drehachse des Kristalls und der Normalen der reflektierenden Netzebene darstellt.

Weiterhin müßten noch die Absorption und die primäre und die sekundäre Extinktion korrigiert werden. Die Extinktion wird jedoch sehr selten, die Absorption nicht immer berücksichtigt.

2.3.3.3 Zusammenhang zwischen den gemessenen Intensitäten und den Elektronendichten

Jedes Elektron trägt in einem Kristall seinen Anteil zur Streuung der Röntgenstrahlen bei. Die Atomkerne sind bei diesem Vorgang unwesentlich. Das Streuvermögen eines Atoms ist daher dem Quadrat seiner Elektronenzahl proportional. Da die Elektronen in einem Atom über die ganze Elektronenhülle verteilt sind, ist die Streuung eines Atoms, der Atomformfaktor, winkelabhängig.

Mit Zunahme des Streuwinkels wird der Gangunterschied der Streuung, die von den einzelnen Elektronen herrührt, immer größer.

Für den Strukturfaktor $F(hkl)$ gilt:

$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^N f_n \cdot \exp 2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n), \quad (12)$$

wobei n die Laufzahl für die Atome in der Elementarzelle und f_n den Atomformfaktor des Atoms n bedeutet. Bei Vorliegen bestimmter Symmetrien im Kristall kann dieser Ausdruck noch vereinfacht werden¹⁸⁾. Die Elektronendichte am Punkt (x,y,z) ergibt sich aus der Fouriersynthese:

$$\rho(x,y,z) = 1/V \cdot \sum_h \sum_k \sum_{l=-\infty}^{\infty} F(hkl) \cdot \exp -2\pi i(hx + ky + lz) \quad (13)$$

$|F_{hkl}|$, die Strukturamplitude, ist der Wurzel aus der gemessenen Intensität direkt proportional. F_{hkl} dagegen ist eine komplexe Größe, wie man aus der Definitionsgleichung (12) ersieht. Komplexe Größen sind aber durch einen Betrag und eine Phase definiert. Den photographischen Aufnahmen kann nur der Betrag entnommen werden. Die Kenntnis der Phase ist bei dem Meßvorgang verloren gegangen ("Phasenproblem").

Es ist die Aufgabe der Röntgenographie, diese Phasen auf Umwegen wieder kennen zu lernen. Einen Lösungsversuch stellt die Pattersonsynthese dar:

$$P(u,v,w) = 1/V \cdot \sum_h \sum_k \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F_{hkl}|^2 \exp 2\pi i(hu + kv + lw) \quad (14)$$

An Stelle der Strukturfaktoren steht hier das Quadrat der Strukturamplituden als Fourierkoeffizient. Bei (u,v,w) befindet sich dann ein Maximum, wenn (u,v,w) als Vektor zwischen zwei Atomen auftritt. Das Gewicht der Maxima ist dem Produkt aus den Elektronenzahlen der beiden Atome proportional, die

der Vektor (u,v,w) verbindet. Besitzt ein Molekül nur wenige Atome, so kann seine Struktur damit bestimmt werden, da die Zahl der Maxima noch nicht über das Überschaubare gestiegen ist (Abb.9).

Einen Sonderfall stellt die Schweratommethode dar, mit der Strukturen gelöst werden können, die ein oder nur wenige Schweratome in der asymmetrischen Einheit enthalten. Die Schweratom-

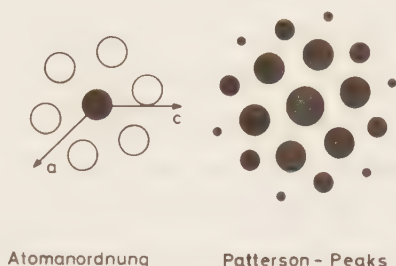


Abb.9

Schweratomabstände sind in diesem Falle durch besonders hohe Maxima in der räumlichen Darstellung der Pattersonsynthese gekennzeichnet. Aus den wenigen sehr starken Maxima können die Schweratomlagen bestimmt werden. Daraus werden Strukturfaktoren berechnet und deren Phasen den beobachteten Strukturamplituden gegeben. Mit den so erhaltenen Strukturfaktoren wird eine Fouriersynthese der Elektronendichte berechnet. Im dreidimensionalen Modell der Fouriersynthese deutet sich die Lage der Leichtatome meist durch kleine Maxima an.

Da es mit Hilfe der Faltmolekülmethode von W. Hoppe ¹⁹⁾ möglich geworden ist, aus der Pattersonsynthese die Lage eines Molekülteils in der Elementarzelle zu bestimmen, ist die Schweratommethode wiederum nur ein Spezialfall der Faltmolekülmethode, Voraussetzung für das Gelingen dieser Methode ist:

$$\sum (f_{\text{Atom bek.}})^2 \geq \sum (f_{\text{Atom unbek.}})^2 \quad (15)$$

Je größer der linke Teil der Gleichung ist, desto mehr Phasen von Struktur Faktoren sind bekannt. Bei Vorliegen einer zentrosymmetrischen Raumgruppe handelt es sich nur darum, herauszufinden, ob den Strukturamplituden ein positives oder negatives Vorzeichen zu geben ist. Abbildung 10²⁹⁾ gibt dann an, wieviel Vorzeichen bei

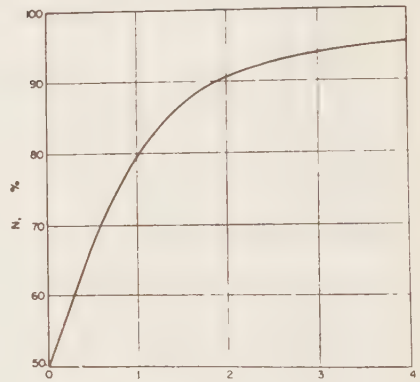


Abb.10

einer Struktur schon bestimmt sind. Die Prozentzahl N der Vorzeichen, die bei der bekannten Teilstruktur und der eigentlichen Struktur gleich sind, ist gegen

$$r = \sqrt{\frac{\sum (f_{\text{Atom bek.}})^2}{\sum (f_{\text{Atom unbek.}})^2}} \text{ aufgetragen.}$$

3. Synthese und Röntgenstrukturanalyse von $\mu\text{-C}_8\text{H}_8(\text{CoC}_5\text{H}_5)_2$

3.1 Synthese und Erzeugung von Einkristallen

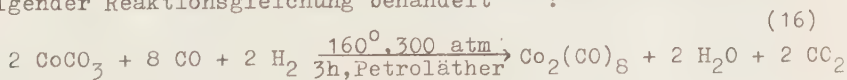
3.1.1 Synthese

Bereits Nakamura und Hagihara ²⁰⁾ berichten 1960, daß sich aus $\text{C}_8\text{H}_8\text{CoC}_5\text{H}_5$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$ in zum Rückfluß kochendem Dioxan dunkelbraune Kristalle bilden, die einen Schmelzpunkt über 300° besitzen. Die Substanz wurde aber nicht weiter charakterisiert. Erst H. P. Fritz und H. Keller wiesen ihr die Formel $\mu\text{-C}_8\text{H}_8(\text{CoC}_5\text{H}_5)_2$ zu ¹⁾. Diese Arbeit gibt nur orientierende Hinweise auf das Darstellungsverfahren und der Schmelzpunkt bzw. Zersetzungspunkt des Komplexes (140°) ist versehentlich falsch angegeben. Die seinerzeit beschriebenen IR- und NMR-Spektren ließen sich in der vorliegenden Arbeit voll und ganz bestätigen.- Da für die Kristallisationsversuche größere Substanzmengen erwünscht waren, wurde vor Beginn der röntgenographischen Arbeiten eine sichere Beherrschung der Synthesebedingungen notwendig. Im folgenden seien in gedrängter Form die Ergebnisse dieser präparativen Untersuchungen dargelegt.

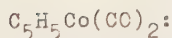
3.1.1.1 Ausgangssubstanzen

$\text{Co}_2(\text{CO})_8$:

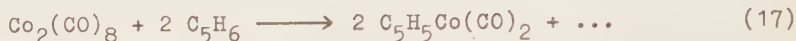
30 gr (0,252 mol) CoCO_3 wurden bei 300 atm. und bei 160° in tief siedendem Petroläther 3 Stunden unter Schütteln mit einem äquimolaren Gasgemisch aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid nach folgender Reaktionsgleichung behandelt ²¹⁾:



Ausbeute: 27 gr, entsprechend 62,5 % der Theorie.



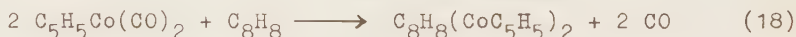
Die Darstellungsmethode von Cotton und Wilkinson ²²⁾ folgt der Reaktionsgleichung:



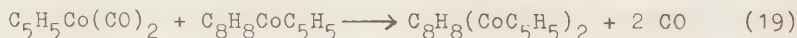
Das Arbeiten in leicht siedendem Petroläther ermöglichte eine gute Benetzung der Reaktionspartner. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur 20 Stunden in Stickstoffatmosphäre gerührt. Nach Erwärmen auf 50° wurde weitere 24 Stunden gerührt. Destilliert wurde im Ölpumpenvakuum unter CO-Atmosphäre. Die Ausbeuten waren wechselnd und lagen im Durchschnitt bei 50 % der Theorie.

3.1.1.2 Syntheseversuche an $\mu\text{-C}_8\text{H}_8(\text{CoC}_5\text{H}_5)_2$

Reaktionsgleichung I:



Reaktionsgleichung II:



Die Versuche und deren Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Beide Reaktionen laufen unter UV-Bestrahlung ab. Nach kurzer Bestrahlungsdauer kommt das Reaktionsgemisch zum Sieden und die Reaktionstemperatur wird auf diese Weise konstant gehalten.

Infolge der Literaturangabe, nach der sich $\mu\text{-C}_8\text{H}_8(\text{CoC}_5\text{H}_5)_2$ bei 140° zersetzen sollte, wurde anfänglich nur unterhalb 140° gearbeitet und auch die Sublimationstemperatur nicht höher gesteigert. Erst bei höherer Reaktionstemperatur und bei einer Sublimationstemperatur von 160 - 200° im Hochvakuum konnte der zweikernige Komplex erhalten werden. Der einkernige Komplex

Tabelle 1 : Versuche zur Synthese von $\mu\text{-C}_8\text{H}_8(\text{CoC}_5\text{H}_5)_2$

Versuch	Rktsgl.	$\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$	C_8H_8	$\text{C}_5\text{H}_5\text{CoC}_8\text{H}_8$	Legsmtl.	Rktstemp.	Rktszeit	Max. Subl. Te.	Ausbeute	
1	I	1000 mg	In großem Überschuß		Cycloocta- tetraen	142°	6 h	140°	$\text{C}_8\text{H}_8\text{CoC}_5\text{H}_5$	$\mu\text{-C}_8\text{H}_8(\text{CoC}_5\text{H}_5)_2$
2	I	1200 mg 6,7 mmol	1500 mg 14,4 mmol		n-Octan	126°	18 h	140°	Spuren	Spuren
3	II	1300 mg 7,2 mmol		907 mg 3,98 mmol	n-Octan	126°	14 h	140°	907 mg 59,5 %	Spuren
4	I	1750 mg 9,76 mmol	470 mg 4,5 mmol		n-Octan	126°	12 h	140°	506 mg 49,5 %	Spuren
5	I	810 mg 4,53 mmol	4000 mg 38,4 mmol		n-Octan	126°	5 h	140°	950 mg 92 %	Spuren
6	I	1800 mg 10 mmol	520 mg 5 mmol		n-Octan	126°	6 h	140°	550 mg 48,4 %	Spuren
7	II	1180 mg 6,56 mmol		1030 mg 4,53 mmol	Petrol- äther	60°	6 h	140°		Spuren
8	I	1979 mg 11,1 mmol	527 mg 5,06 mmol		n-Decan	174°	1,75 h	200°	50 mg	510 mg 29 %
9	II	875 mg 4,86 mmol		526 mg 2,32 mmol	n-Decan	174°	3 h	200°		165 mg 20,2 %

$C_8H_8CoC_5H_5$ sublimiert schon bei 80° im Hochvakuum. Die C - H - Analyse brachte für das einmal sublimierte $C_8H_8(CoC_5H_5)_2$ folgendes Ergebnis:

theor.: 61,38 % C; 5,15 % H;

gef.: 62,3 % C; 5,45 % H.

Die zu hohen Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte waren auf eine Beimengung an einkernigem Komplex zurückzuführen.

Insgesamt konnten bei der Synthese folgende Erfahrungen gesammelt werden:

1. n-Decan ist als Lösungsmittel am besten geeignet, da die Höhe der Siedetemperatur (174°) die Zersetzung des $C_5H_5Co(CO)$ begünstigt und so eine kurze UV-Bestrahlung ermöglicht.
2. Durch zu lange UV-Bestrahlung wird das entstandene $C_8H_8(CoC_5H_5)_2$ wieder zerstört. Es entsteht $Co(C_5H_5)_2$, wie durch eine IR-spektroskopische Untersuchung gezeigt werden konnte.
3. Bei zu geringer Reaktionstemperatur und bei Überschuß an C_8H_8 bleibt die Reaktion auf der Stufe des $C_8H_8CoC_5H_5$ stehen.
4. Es ist nicht günstig, größere Ansätze zu "fahren", da die Reaktion entsprechend länger dauert und der entstandene Komplex wieder zerstört wird.

3.1.2 Kristallisationsversuche

a. Extrahieren mit n-Hexan

Da die Substanz in n-Hexan schwer löslich ist, müßten beim Extrahieren mit diesem Lösungsmittel im Heißeextraktor Kristalle entstehen. Es resultierte nur ein Kristallklumpen.

b. Langsames Eindunsten im Zweischenkelgefäß

Durch langsames Einengen im Zweischenkelgefäß unter Stickstoffatmosphäre ließen sich keine Kristalle züchten, da die Substanz an den Gefäßwänden flächig auskristallisierte.

c. Ausnützen des Temperaturlöslichkeitsgradienten

Der Temperaturlöslichkeitskoeffizient dieser Verbindung ist bei Lösungsmitteln wie Benzol, gesättigte Kohlenwasserstoffe, Chloroform sehr klein. Auch mit verschiedenartigsten Lösungsmittelgemischen ließ sich kein Erfolg erzielen.

d. Sublimation

Durch langsame Sublimation an Glasfäden und auch an Glaswände wurden nur Kristalle erhalten, die sich unter dem Polarisationsmikroskop als polykristalline Gebilde erwiesen.

e. Diffusion

1. Schwefelkohlenstoff / Pentan

Es wurde eine möglichst konzentrierte Lösung des Komplexes in N_2 -gesättigtem Schwefelkohlenstoff hergestellt und vorsichtig das drei- bis vierfache Volumen an N_2 -gesättigtem Pentan darüber geschichtet. Nach einwöchigem Stehen in einer Eis-Kochsalz-Mischung wurden die entstandenen Kristalle abfiltriert. Unter dem Polarisationsmikroskop erwiesen sich diese Kristalle als wesentlich besser als die durch Sublimation erhaltenen. Im Röntgengoniometer waren aber keine sauberen Aufnahmen zu erzielen. Die Kristalle verwitterten an der Luft viel schneller als die sublimierte Substanz. Die Werte der C - H -Analyse waren zu niedrig (59,89 % C; 5,14 % H). In das Kristallgitter war CS_2 eingebaut worden.

2. Benzol / Pentan

Es wurde eine konzentrierte benzolische Lösung hergestellt, etwa das vierfache Volumen Pentan darüber geschichtet und nach einwöchigem Stehen bei Normaltemperatur die entstandenen Kristalle abfiltriert.

Die C - H -Analyse ergab für $(C_5H_5Co)_2C_8H_8$

theor.: 61,38 % C; 5,15 % H;

gef.: 61,98 % C; 5,16 % H.

Die Kristalle erwiesen sich unter dem Polarisationsmikroskop und im Röntgengoniometer als zur weiteren Arbeit wohl geeignet.

In Chloroformlösung beträgt das Molekulargewicht 328 gegenüber einem geforderten Wert von 352. In Lösung liegt die Verbindung also monomer vor. Zersetzung tritt erst über 250° ein. Es wurde kein Schmelzpunkt beobachtet. Der in der Literatur angegebene Zersetzungspunkt bei 140° ist vermutlich auf kleine Beimengungen an einkernigem Komplex zurückzuführen. In organischen Lösungsmitteln ist der zweikernige Komplex schlechter löslich als der einkernige. Dies kann zur Trennung der beiden Verbindungen ausgenutzt werden. An der Luft ist der zweikernige Komplex einige Tage lang stabil. Die Lösungen dagegen sind sehr luftempfindlich.

3.2 Elementarzellen- und Raumgruppenbestimmung

Da sich die Substanz an der Luft langsam zersetzt, wurde der Kristall mit Hilfe der in Abbildung 11 gezeigten Vorrichtung in ein Mark-Röhrchen eingeschmolzen. Dieses Röhrchen wurde dann mit Leybold-Hochvakuumfett an einen Glasfaden, der mit Knetwachs an einem Goniometerkopf befestigt war, angeklebt. Das Justie-

ren des Kristalls und die Raumgruppenbestimmung wurden an einer Präzessionskamera der Firma Heyde durchgeführt.

Die Röntgenfilme Adox Doneo erwiesen sich als sehr brauchbar. Zur Justierung²³⁾ verfährt man prinzipiell wie

im folgenden dargestellt: Man verwen-

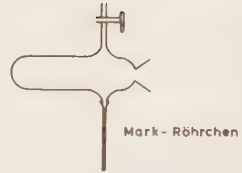


Abb.11

det weiße Strahlung, kleine Präzessionswinkel (5°) und keine Schichtlinienblende. Nur wenn eine reziproke Ebene des Kristalls parallel zur Filmebene liegt, bilden die Bremsstrahlen auf dem Film einen scharf abgegrenzten Kreis ab, dessen Durchmesser vom Präzessionswinkel abhängt. Liegt keine reziproke Ebene des Kristalls parallel zur Filmebene, so ist der "Kreis" elliptisch verzerrt, oder es ist überhaupt kein kreisförmiges Gebilde zu erkennen. Mit Hilfe von Tabellen²³⁾ läßt sich festlegen, wie der Kristall in die richtige Lage verschoben werden muß.

Nach längeren Justierversuchen und wiederholtem Einstellen völlig anderer Lagen des Kristalls auf dem Goniometerkopf zeigte es sich, daß keine reziproke Gitterebene zu finden ist, die Pmm-Symmetrie besitzt. Es lag daher nahe, anzunehmen, daß die Kristalle zum triklinen Kristallsystem gehören.

Zur genauen Bestimmung der sechs Zellkonstanten waren drei Aufnahmen nötig. Die beiden Aufnahmen um die von mir als b^* -Achse bezeichnete Achse ergaben die drei reziproken Elementarzellenlängen a^* , b^* , c^* und die Winkel α^* und μ^* . Die Aufnahme der a^*/c^* -Ebene um die c^* -Achse lieferte den Winkel β^* . Um die Aufnahmen zu eichen, wurden auf jeden Film zwei Gitter aufgenommen, - von einem justierten Kochsalz-Kristall und von der zu unter-

suchenden Substanz. Das Vermessen der Filme ergab folgende

Werte:

b^*/a^* -Ebene:

NaCl:

$$a^* = 19,093 \text{ mm}$$

$C_8H_8(CoC_5H_5)_2$:

$$a^* = 7,943 \text{ mm}; b^* = 9,632 \text{ mm}; \gamma^* = 81^\circ \text{ (mit Hilfe des Kosinussatzes berechnet)}$$

b^*/c^* -Ebene:

NaCl:

$$a^* = 19,093 \text{ mm}$$

$C_8H_8(CoC_5H_5)_2$:

$$b^* = 9,607 \text{ mm}; c^* = 8,06 \text{ mm}; \alpha^* = 84^\circ 16'$$

a^*/c^* -Ebene:

$$\beta^* = 81^\circ 31'$$

Es wurde mit Co-K α -Strahlung ($\lambda = 1,79 \text{ \AA}$) gearbeitet. Kochsalz gehört zum kubischen Kristallsystem. Seine Gitterkonstante beträgt $5,628 \text{ \AA}$ (24).

Für das triklinische Kristallsystem gelten folgende Gleichungen (18)

für die Umrechnung von reziproken in reale Zellkonstanten:

$$a = \lambda / V^* \cdot b^* \cdot c^* \cdot \sin \delta^*; \quad b = \lambda / V^* \cdot c^* \cdot a^* \cdot \sin \beta^*; \quad c = \lambda / V^* \cdot a^* \cdot b^* \cdot \sin \gamma^*, \quad (20)$$

$$\text{wobei } V^* = a^* \cdot b^* \cdot c^* \cdot \sqrt{1 + 2 \cos \alpha^* \cos \beta^* \cos \gamma^* - \cos^2 \alpha^* - \cos^2 \beta^* - \cos^2 \gamma^*} \quad (21)$$

$$\cos \alpha = (\cos \beta^* \cos \gamma^* - \cos \alpha^*) / (\sin \beta^* \sin \gamma^*); \quad (22)$$

$$\cos \beta = (\cos \alpha^* \cos \gamma^* - \cos \beta^*) / (\sin \alpha^* \sin \gamma^*); \quad (23)$$

$$\cos \gamma = (\cos \alpha^* \cos \beta^* - \cos \gamma^*) / (\sin \alpha^* \sin \beta^*); \quad (24)$$

Mit Hilfe dieser Daten und Gleichungen ergaben sich folgende Gitterkonstanten:

$$a = 13,82 \text{ \AA} \pm 0,03 \text{ \AA}; \quad b = 11,35 \text{ \AA} \pm 0,02 \text{ \AA}; \quad c = 13,52 \text{ \AA} \pm 0,03 \text{ \AA}$$
$$\alpha = 85^\circ 29' \pm 11'; \quad \beta = 82^\circ 17' \pm 11'; \quad \gamma = 98^\circ 5' \pm 12'$$

Volumen der Elementarzelle:

$$V = 2070,4 \text{ \AA}^3$$

Die Dichte der Kristalle bestimmte ich nach der Schwebemethode in einer wässrigen K_2HgJ_4 -Lösung. Um die an den Kristallen haftende Gasschicht möglichst vollständig zu entfernen, wurde das mit der Schwebeflüssigkeit gefüllte Schlenkrohr abwechselnd evakuiert und wieder belüftet. Mit einem geeichten Pyknometer konnte die Dichte der Flüssigkeit bestimmt werden, die die Kristalle zum Schweben brachte. Es wurde so eine Dichte von $1,703 \text{ gr/cm}^3$ festgestellt. Mit einem Molekulargewicht von 352 ergab sich so ein Zellinhalt von 6 Molekülen. Die röntgenographische Dichte beträgt dann:

$$d_{\text{röntg.}} = 1,695 \text{ gr/cm}^3.$$

Da $CuK\alpha$ -Strahlung von Co-Atomen anomal gestreut wird, ist das Friedel'sche Gesetz nicht mehr gültig. Die Röntgenaufnahmen besitzen die gleiche Symmetrie wie der Kristall. Diese Methode ist daher gut geeignet, ein Symmetriezentrum zu entdecken. Die Präzessionsaufnahmen der vorliegenden Verbindung zeigten mit $CuK\alpha$ -Strahlung ein Symmetriezentrum. Damit befindet sich in der asymmetrischen Einheit das Dreifache der Grundeinheit $C_8H_8(CoC_5H_5)_2$.

Für dieses etwas ungewöhnliche Ergebnis spricht folgendes:

1. Es wurden um sehr viele reziproke Achsen auf der Präzessionskamera Aufnahmen gemacht. Es ließ sich keine reziproke Ebene mit Pmm-Symmetrie finden.
2. Vom reziproken Gitter wurde ein räumliches Modell angefer-

tigt. Es fand sich kein anderes Kristallsystem, mit dem die Reflexe hätten einfacher beschrieben werden können.

3. Ein weiterer Anhaltspunkt ist die Kristalltracht. Es ist ein triklinen Parallelepipet, dessen Kanten den Zellkanten parallel laufen.

4. Delaunay-Reduktion ²⁵⁾

Mit Hilfe bestimmter Regeln wird die reduzierte Zelle gebildet, bei der α , β und γ größer oder gleich 90° sind und die Richtungskosinusse von $[111]$ alle positiv sind. An Hand von Tabellen und Formeln ist dann leicht festzustellen, mit welchem Bravaisgitter der Kristall am besten beschrieben werden kann. Es ergab sich, daß wirklich ein triklinen Kristallsystem vorliegt.

Insgesamt folgt aus den oben beschriebenen Messungen und Berechnungen:

Die Verbindung besitzt die Raumgruppe $P\bar{1}$. Es ist die Lage von 60 Atomen zu bestimmen.

3.3 Intensitätsmessungen

Um die Absorptionsfehler möglichst gering zu halten, wurde der Kristall, an dem die Intensitäten gemessen werden sollten, zu einer Kugel geschliffen. Mit diesem Kristall ergaben sich sehr in die Länge gezogene Reflexe, was darauf hindeutet, daß beim Schleifen ein Übereinanderschieben und Verschieben der Gitterebenen eingetreten war. Im Polarisationsmikroskop konnten keine Auslöschungsrichtungen mehr festgestellt werden. Wie das Polarisationsmikroskop ferner zeigte, kann bereits beim Schneiden der Kristalle ein Umklappen der Gitterebenen eintreten. Für

die Messungen wurde schließlich ein Kristall folgender Dimensionen verwendet:

$$a = 0,338 \text{ mm}; b = 0,313 \text{ mm}; c = 0,138 \text{ mm}.$$

Die Intensitätsmessungen wurden auf photographischem Wege mit einer Weissenbergkamera der Firma Stoe durchgeführt. Röntgenstrahlungsquelle war eine Röntgenapparatur vom Typ Müller Mikro 91. CoK α -Strahlung erwies sich für die vorliegenden Verhältnisse als am günstigsten. Der Absorptionskoeffizient beträgt für die zu untersuchende Substanz $41,7 \text{ cm}^{-1}$. Es bestanden noch folgende Möglichkeiten:

$$\text{Fe-K}\alpha: = 57,1 \text{ cm}^{-1}; \text{Ni-K}\alpha: = 34,0 \text{ cm}^{-1};$$

$$\text{Mo-K}\alpha: = 24,9 \text{ cm}^{-1}; \text{Cu-K}\alpha: \text{An Co-Atomen anomal streuend.}$$

Mo-K α -Strahlung ist zu kurzwellig, die einzelnen Schichtlinien können nicht mehr sauber voneinander getrennt werden. Eine Röntgenröhre mit Nickelantikathode stand leider nicht zur Verfügung. Um die a-Achse und um die c-Achse wurden je 10 Schichtlinien aufgenommen. Es ergaben sich so über 10000 Reflexe, die indiziert und mit Hilfe eines integrierenden Photometers (im Institut von Herrn Prof. Dr. W. Hoppe entworfen und gebaut) vermessen wurden. Ein FORTRAN-Programm ²⁶⁾ besorgte auf der IBM 7090 Rechenanlage die Lorentz- und Polarisationsfaktorkorrektur und die Umrechnung in Strukturamplituden. Die Skalierung der Schichtlinien aufeinander ging folgendermaßen vor sich: Zwei sich schneidende Schichtlinien können aufeinander skaliert werden. Das Verhältnis der Summe der Strukturamplituden der Schnittgeraden ergibt die erste Näherung des Skalierungsfaktors dieser beiden Ebenen aufeinander. Bezugsebene war die 0. Schichtlinie

um die a-Achse. Wollte man nun zum Beispiel den Skalierungsfaktor der ersten Schichtlinie um die a-Achse (diese Schichtlinie soll mit a_1 und die anderen Schichtlinien entsprechend abgekürzt werden) zur nullten Schichtlinie um die a-Achse (a_0) bestimmen, so gab es hierfür viele Möglichkeiten:

$$a_1/a_0 = c_0/a_0 \cdot a_1/c_0 = c_1/a_0 \cdot a_1/c_1 = c_2/a_0 \cdot a_1/c_2 \quad \dots$$

Die einzelnen Brüche, aus denen sich der neue Skalierungsfaktor berechnet, waren, wie oben beschrieben, aus Schnittgeraden erhalten worden. Der Mittelwert aus allen diesen Produkten ergab dann den gewünschten Skalierungsfaktor.

3.4 Die Pattersonsynthese

3.4.1 Berechnung der Pattersonsynthese

Mit den so erhaltenen Werten wurde auf der IBM 7090 eine dreidimensionale Pattersonsynthese berechnet ²⁷⁾. Da das Volumen der Pattersonmaxima achtmal so groß ist wie das Volumen entsprechender Maxima der Fouriersynthese der Elektronendichte ist eine Zuspitzung der Maxima nötig. Die Strukturfaktoren wurden mit der Funktion $M(S)$ multipliziert:

$$M(S) = (1/\hat{f})^2 \exp(-\pi^2/p \cdot S^2),$$

wobei $\hat{f} = f_n/Z_n$.

f_n : Atomformfaktor des Atoms n ; Z_n : Ordnungszahl des Atoms n . Für p wurde der Wert 7,25 eingesetzt ⁷⁾.

Um eine bessere Auflösung in der Gegend des Koordinatenursprungs zu erhalten, wurde das ausgedehnte Koordinatennullpunktsmaximum abgezogen.

Für beide Modifizierungen der Pattersonsynthese ist die Kenntnis des allgemeinen Temperaturfaktors und des absoluten Skalierungsfaktors notwendig. Eine "Wilsonstatistik" ²⁸⁾ ergab für den absoluten Skalierungsfaktor der Strukturamplituden 2,55. Für den Temperaturfaktor errechnete sich ein negativer Wert; in die Rechnung wurde dafür der Wert Null eingesetzt. Infolge der Zentrosymmetrie einer Pattersonsynthese brauchte nur die halbe Pattersonzelle berechnet zu werden. In der Richtung der b-Achse wurden von 0 bis $b/2$ 15 Schnitte in einem Abstand von $b/30$ berechnet. In der c-Richtung war der Abstand der berechneten Dichtewerte $c/30$, in der a-Richtung $c/60$. Die Lage der stärksten Maxima ist aus Tabelle 2 ersichtlich.

3.4.2 Theoretische Überlegungen zur Lösung der Pattersonsynthese

3.4.2.1 Zahl der Maxima

Da sich in der ganzen Zelle des Ortsraums 12 Kobaltatome befinden, sind in der ganzen Zelle des Patterson-Raums 144 Maxima zu erwarten. Davon fallen 12 Maxima auf den Koordinatenursprung. Für die halbe Zelle bleiben dann noch 66 Maxima. Da die Struktur zentrosymmetrisch ist, sind 30 Maxima je doppelt besetzt. Es sind also in der halben Zelle 36 Kobalt-Kobalt-Maxima zu erwarten, 6 einfach besetzte und 30 doppelt besetzte. Da sich berechnen läßt, daß Kobalt-Kobalt-Maxima in der berechneten Pattersonsynthese eine Höhe von mindestens 5000 besitzen müssen, braucht nur die Lage der Maxima von 5000 aufwärts tabelliert zu werden (Tabelle 2). Da angenommen wird, daß das Molekül symmetrisch gebaut ist, dürften viele Kobalt-Kohlenstoff-Maxima zusammenfallen und so das Erkennen der Kobalt-Kobalt-Maxima stören.

Tabelle 2 : Die stärksten Patterson-Maxima

x	y	z	Höhe des Maximums	Co-Co-Maxima	Multiplizität	Art des Maximums
28	0	60	23875	+	6	Co2.Co1; Co8.Co7; Co4.Co3; Co10.Co9; Co12.Co5; Co11.Co6
24	0	76	5051	-		
2	4	16	7597	-		
18	4	0	6249	-		
108	4	108	5786	-		
10	8	112	7793	-		
110	8	4	5655	-		
62	12	4	9944	+	4	Co5.Co2; Co11.Co8; Co12.Co1; Co7.Co6
90	12	60	9543	+	3	Co12.Co2; Co9.Co3; Co8.Co6
12	16	112	7835	-		
34	16	60	10088	+	3	Co5.Co1; Co11.Co7; Co10.Co4
64	16	116	9906	+	2	Co10.Co3; Co9.Co4
80	16	16	6685	-		
112	16	112	7043	-		
4	20	116	6129	-		
66	20	4	9006	-		
72	20	24	5818	-		

Tabelle 2 (Forts.1) : Die stärksten Fatterson-Maxima

x	y	z	Höhe des Maximums	Co-Co-Maxima	Multiplizität	Art des Maximums
24	24	12	17725	+	4	Co3.Co1; Co9.Co7; Co4.Co2; Co10.Co8
50	24	76	9678	+	2	Co4.Co1; Co10.Co7
92	24	36	7596	+	1	Co12.Co6
116	24	72	10005	+	2	Co3.Co2; Co9.Co8
2	28	92	12275	+	2	Co6.Co5; Co12.Co11
32	28	28	9238	+	1	Co11.Co5
28	36	24	6571	-		
56	36	72	9123	-		
62	36	96	12119	+	2	Co11.Co1; Co7.Co5
82	36	116	5118	-		
86	36	12	16677	+	2	Co12.Co3; Co9.Co6
36	40	32	11193	+	2	Co6.Co1; Co12.Co7
66	40	88	11466	+	2	Co6.Co2; Co12.Co8
94	40	32	11103	+	2	Co11.Co2; Co8.Co5
114	40	68	12330	-		

Tabelle 2 (Forts.2) : Die stärksten Patterson-Maxima

x	y	z	Höhe des Maximums	Co-Co-Maxima	Multiplizität	Art des Maximums
116	40	80	11675	+	4	Co9.Co1; Co7.Co3; Co12.Co4; Co10.Co6
62	44	76	11337	+	4	Co5.Co3; Co11.Co9; Co10.Co2; Co8.Co4
90	44	16	15966	+	6	Co5.Co4; Co11.Co10; Co10.Co1; Co7.Co4; Co9.Co2; Co8.Co3
112	48	24	5493	-	2	Co8.Co1; Co7.Co2
8	52	92	11244	+	1	Co8.Co2
32	52	36	5530	+	2	Co11.Co4; Co10.Co5
4	56	80	10348	+	2	Co6.Co4; Co12.Co10; Co11.Co3;
32	56	16	20534	+	4	Co9.Co5
60	56	76	9810	+	2	Co6.Co3; Co12.Co9
100	56	24	5684	+	1	Co7.Co1
60	60	48	8003	-		
94	60	36	5068	-		
118	60	40	5521	-		

3.4.2.2 Lage der Maxima

3.4.2.2.1 Faltmolekülmethode

Gelöst wurde die Pattersonsynthese mit Hilfe der Faltmolekülmethode ¹⁹⁾. Der Elementarzelleninhalt wird mit dem dazu inversen gefaltet.

$$P(\vec{u}) = \sum_k \sum_{k'} \rho_k^* \rho_{k'}(\vec{u}) + \sum_k \sum_{k \neq k'} \rho_k^* \rho_{k'}(\vec{u} - (\vec{r}_k + \vec{r}_{k'})).$$

Das Faltmolekül $P(\vec{u})$ der ganzen Elementarzelle wird in zwei Teile zerlegt:

Das gleichindizierte Faltmolekül: $k = k'$

und das gemischtindizierte Faltmolekül: $k \neq k'$

$\rho(\vec{u})$ steht für irgendeine Elektronendichtefunktion an der Stelle $\vec{u}$. Meist ist es die Elektronendichtefunktion eines Moleküls. Es kann aber auch die Elektronendichtefunktion von Molekülteilen oder auch der ganzen Elementarzelle sein. Wenn $\rho(\vec{u})$ nur die Elektronendichtefunktion eines Atoms darstellt, dann geht die obige Funktion in die Pattersonfunktion über und das gleichindizierte Faltmolekül liegt im Koordinatenursprung. Nur in das gemischt indizierte Faltmolekül geht der Translationsvektor $\vec{r}$ bzw. $\vec{r}'$ des Moleküls, des Molekülteils oder des Atoms ein.

Die Pattersonsynthese kann so im Extremfall in so viele Faltmoleküle zerlegt werden, wie Pattersonmaxima vorhanden sind. Es werden meist nur solche Maxima zu einem gleichindizierten Faltmolekül zusammengefaßt, die von einem charakteristischen Molekülteil herrühren.

Wenn daher nur Teile eines Moleküls bekannt sind, können diese mit ihrem inversen gefaltet werden und die entsprechenden Faltmoleküle in der Pattersonsynthese aufgesucht werden. Die Pattersonsynthese wird so Schritt für Schritt gelöst. Jede Information, die über den Bau eines Moleküls bekannt ist, kann ausgenutzt werden. Die Faltmolekülmethode wird so zu einer äußerst anschaulichen und pädagogisch wirksamen Interpretation der Pattersonsynthese.

3.4.2.2 Gang der Lösung der Pattersonsynthese

Bei dem vorliegenden Molekül war bekannt, daß drei kürzere Kobalt-Kobaltabstände zwischen 3,5 und 4 Å vorliegen. Die Orientierung dieser drei Hanteln zueinander müßte an drei starken Maxima abzulesen sein, die einen Abstand von 3,5 bis 4 Å vom Koordinatenursprung besitzen. Außerdem müßte die gesamte Kobaltanordnung im räumlichen Modell der Pattersonsynthese angedeutet sein, wenn man sich von den sechs Maxima eines in den Koordinatenursprung gelegt vorstellt. Aus den Koordinaten dieser 6 Maxima in der Pattersonsynthese könnte die Lage des gleichindizierten Faltmoleküls dieser 6 Kobaltatome berechnet werden. Es bräuchte dann nur noch der Verschiebungsvektor $\vec{r}$ gefunden zu werden. Voraussetzung für diese ganzen Überlegungen ist, daß zumindest ein Teil der Kobalt-Kobalt-Maxima gut aufgelöst ist.

3.4.3 Lösung der Pattersonsynthese

Es fanden sich nur zwei Maxima mit einem Abstand von 3,5 bis 4 Å vom Koordinatenursprung:

(24; 24; 12) : 17725,

(2; 28; 92) : 12275.

Tabelle 3: Lage des Paltmoleküls

	Co 1	Co 2	Co 3	Co 4	Co 5	Co 6	Co 7	Co 8	Co 9	Co 10	Co 11	Co 12
Co 1	0;0;0	28;0;60	24;24;12	50;24;76	-34;-16;60	-36;-40;88	-2 ² ₁	-2 ² ₁	-2 ² ₁	-2 ² ₁	-2 ² ₁	-2 ² ₁
Co 2	0;0;0		-4;24;-48	22;24;16	-62;-16;0	-64;-40;28	-2 ² ₁	-2 ² ₁	-2 ² ₁	-2 ² ₁	-2 ² ₁	-2 ² ₁
Co 3			0;0;0	26;0;64	-58;-40;48	-60;-64;76	-2 ² ₁	-2 ² ₁	-2 ² ₁	-2 ² ₁	-2 ² ₁	-2 ² ₁
Co 4				0;0;0	-84;-40;-16	-66;-64;12	-2 ² ₁	-2 ² ₁	-2 ² ₁	-2 ² ₁	-2 ² ₁	-2 ² ₁
Co 5					0;0;0	-2;-24;28	-2 ² ₁	-2 ² ₁	-2 ² ₁	-2 ² ₁	-2 ² ₁	-2 ² ₁
Co 6					0;0;0		-2 ² ₁	-2 ² ₁	-2 ² ₁	-2 ² ₁	-2 ² ₁	-2 ² ₁
Co 7						0;0;0	-2 ² ₁	-2 ² ₁	-2 ² ₁	-2 ² ₁	-2 ² ₁	-2 ² ₁
Co 8						0;0;0	-2 ² ₁	-2 ² ₁	-2 ² ₁	-2 ² ₁	-2 ² ₁	-2 ² ₁
Co 9							0;0;0	-2 ² ₁	-2 ² ₁	-2 ² ₁	-2 ² ₁	-2 ² ₁
Co 10							0;0;0	-2 ² ₁	-2 ² ₁	-2 ² ₁	-2 ² ₁	-2 ² ₁
Co 11								-2 ² ₁	-2 ² ₁	-2 ² ₁	-2 ² ₁	-2 ² ₁
Co 12								-2 ² ₁	-2 ² ₁	-2 ² ₁	-2 ² ₁	-2 ² ₁

Die Koordinaten sind in $1/120$ der Zellkonstanten angegeben. Das erste Maximum scheint vierfach und das zweite nur doppelt besetzt zu sein, das heißt, zwei Hanteln liegen parallel oder nahezu parallel. In diesem Fall bieten sich folgende drei Maxima und damit folgende vier Atomlagen in der asymmetrischen Einheit an:

$$\begin{aligned} \text{Co}_1: \vec{r} & & \text{Co}_2: \vec{r} + (28; 0; 60); \\ \text{Co}_3: \vec{r} + (24; 24; 12); & \text{Co}_4: \vec{r} + (50; 24; 76). \end{aligned}$$

Das gleichindizierte Faltmolekül aus diesen vier Atomlagen (Tab.3) konnte durch entsprechende Patterson-Maxima belegt werden. Nach längerem Suchen und Anpassen gelang es, auch die beiden noch fehlenden Atomlagen festzulegen:

$$\text{Co}_5: \vec{r} + (-34; -16; 60); \quad \text{Co}_6: \vec{r} + (-36; -40; 88).$$

Das gleichindizierte Faltmolekül ist aus Tabelle 3 zu ersehen. Tabelle 3 zeigt auch das gemischt indizierte Faltmolekül, das durch Faltung der beiden durch ein Symmetriezentrum miteinander verbundenen Moleküle entsteht. Der Orientierungsvektor $\vec{r}$ ist gemäß folgender Überlegung bestimmbar: Der Vektor $(28; 0; 60)$ führt von Co_1 nach Co_2 . Im Ortsraum existieren hierzu infolge des Symmetriezentrums zwei weitere Punkte, die zu Co_1 und Co_2 zentrosymmetrisch sind. Das gemischt indizierte Faltmolekül dieser zu zwei Zweiergruppen zusammengefaßten Punkte besteht aus drei Maxima, die auf einer zum Vektor $(28; 0; 60)$ parallelen Geraden liegen. Das mittlere Maximum müßte die Strecke zwischen den beiden äußeren Maxima halbieren. Das Maximum in der Mitte wäre doppelt, die beiden äußeren nur einfach besetzt.

Die folgenden drei Maxima erfüllen diese Bedingungen:

(100; 56; 24) : 5684; (8; 52; 92) : 11244; (32; 52; 36) : 5530.

Die Hälfte des Vektors zwischen zwei durch ein Symmetriezentrum miteinander verbundenen Atome ist der Lagevektor dieser Atome im Ortsraum. Es zeigte sich, daß es mit der Pattersonsynthese im Einklang steht, wenn der Vektor (100; 56; 24) gleich $2\vec{r}$ gesetzt wird. Zeichnerische Interpolation und die Berücksichtigung der anderen beobachteten Maxima ergab folgende Schweratomlagen:

Co₁ : (50,15; 27,25; 75,7); Co₂ : (77,40; 26,55; 75,7);
 Co₃ : (73,65; 52,95; 28,9); Co₄ : (102,15; 53,0 ; 90,6);
 Co₅ : (14,65; 12,75; 74,8); Co₆ : (13,65; -12,1 ; 104,95).

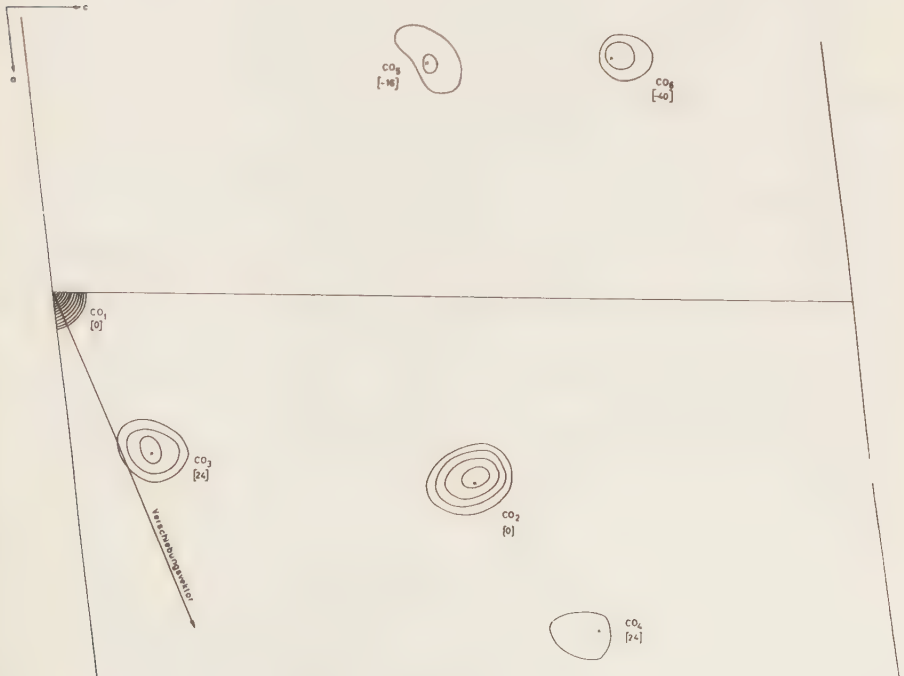


Abb.12

In Abbildung 12 ist das Ergebnis durch eine Projektion der Pattersonsynthese längs der b-Achse auf die a/c-Ebene zusammengefaßt.

Mit diesen Kobaltkoordinaten wurde die Lage des gleichindizierten und des gemischt indizierten Faltmoleküls (Tab.4) berechnet. In der ersten Zeile steht jeweils der berechnete und in der zweiten Zeile der gefundene Wert. In Tabelle 2 sind die benötigten Maxima durch ein Kreuz in der 5. Spalte gekennzeichnet. In der 7. Spalte steht, um welches Maximum es sich handelt. Da außer den beobachteten kein weiteres Maximum gefordert wird und da auch die Höhe der Maxima mit der Multiplizität im Einklang steht, ist damit die Pattersonsynthese gedeutet. Die noch vorhandenen stärkeren Maxima sind entweder eine Überlagerung von Kobalt-Kohlenstoff-Maxima, oder, was weniger wahrscheinlich ist, "ghost peaks", das heißt Maxima, die durch Abbrucheffekte zustande kommen.

$$r = \sqrt{(z_{\text{Atom bek.}}^2)/(z_{\text{Atom unbek.}}^2)}$$
 beträgt bei unserer Verbindung 1,5. Nach Abbildung 10 sind damit ungefähr 86 % der Vorzeichen bestimmt. Da aber die Maxima in der Pattersonsynthese sehr verwaschen und ausgedehnt sind, wird die Genauigkeit der Lagebestimmung der Schweratome nicht sehr groß sein. Die Zahl der richtigen Vorzeichen muß zeigen, ob mit den oben gefundenen Schweratomlagen die Lage der anderen Atome bestimmt werden kann.

3.5 Fouriersynthese der Elektronendichte

Aus der Lösung der Pattersonsynthese ergibt sich eindeutig, wie groß der Abstand zweier Kobaltatome in einem Molekül ist. Zur besseren Übersicht wird eingeführt: Kobaltatome werden durch Co, Kohlenstoffatome von Fünfringen durch F, Kohlenstoffatome von Achtringen durch A gekennzeichnet. Der erste Index soll jeweils die Kobalt-Kobalthantel angeben, zu der ein Atom gehört, der letzte Index durchläuft die Anzahl der vorhandenen Atome, also bei einem Fünfring die Zahlen von 1 bis 5. Bei den Fünfringkohlenstoffatomen gibt der mittlere Index an, welchem Kobaltatom der Fünfring am nächsten steht. Für die Kobaltatome ist dann folgende Umbenennung nötig:

$$\begin{aligned} \text{Co}_1 &\longrightarrow \text{Co}_{11}; \text{Co}_3 \longrightarrow \text{Co}_{12}; \text{Co}_2 \longrightarrow \text{Co}_{21}; \\ \text{Co}_4 &\longrightarrow \text{Co}_{22}; \text{Co}_5 \longrightarrow \text{Co}_{31}; \text{Co}_6 \longrightarrow \text{Co}_{32}. \end{aligned}$$

3.5.1 Kleinste-Quadrate-Programm OR FLS

Die Kleinste-Quadrate-Rechnungen wurden mit Hilfe des FORTRAN-Programms OR FLS ³⁰⁾ durchgeführt. R. Huber änderte das Programm so ab, daß eine Fouriersynthese angeschlossen werden kann. Außerdem erweiterte er es für 60 Atome.

Das Programm führt folgende Berechnungen aus: Aus den eingegebenen Atomkoordinaten werden Strukturfaktoren berechnet und deren Phasen (im zentrosymmetrischen Fall: Vorzeichen) auf die beobachteten Strukturamplituden übertragen. Anschließend wird die Größe

$$R = \sum_u w(hkl) \cdot (|F_o(hkl)| - |F_c(hkl)|)^2 \quad (25)$$

in mehreren Zyklen minimalisiert (Kleinste Quadrate). $\sum_u$ bedeutet die Summe über alle unabhängigen Reflexe innerhalb der

Ausbreitungskugel. $F_o(hkl)$ steht für den beobachteten, $F_c(hkl)$ für den berechneten Strukturfaktor. $w(hkl)$ ist ein Gewicht, welches zum Beispiel dem Quadrat des wahrscheinlichen Fehlers von $F_o(hkl)$ umgekehrt proportional gewählt werden kann.

Es können sämtliche Parameter variiert werden, von denen die Struktur Faktoren abhängen. Es sind dies: Atomkoordinaten, Temperaturfaktoren (allgemeiner Temperaturfaktor, isotrope und anisotrope individuelle Temperaturfaktoren) und absolute Skalierungsfaktoren. Wenn sich zum Beispiel die Koordinaten sämtlicher Atomkoordinaten ändern, gilt:

$$\Delta F_c(hkl) = \sum_{n=1}^N (\partial F_c(hkl) / \partial x_n \cdot \Delta x_n + \partial F_c(hkl) / \partial y_n \cdot \Delta y_n + \partial F_c(hkl) / \partial z_n \cdot \Delta z_n) \quad (26)$$

Es gibt so viele "Beobachtungsgleichungen", wie beobachtete Strukturamplituden vorliegen. Diese müssen auf so viele Normalgleichungen reduziert werden, wie Parameter variiert werden sollen, damit eine quadratische Matrix erhalten werden kann. Um dies zu erreichen, werden beide Seiten der Gleichungen $\Delta F(hkl) = F_o(hkl) - F_c(hkl)$ zum Beispiel mit $w(hkl) \cdot \partial F_c(hkl) / \partial x_n$ multipliziert und davon $\sum_u$ gebildet. Wenn sehr kleine Summanden vernachlässigt werden, ergibt sich schließlich:

$$\Delta x_n \sum_u w(hkl) \cdot (\partial F_c(hkl) / \partial x_n)^2 = \sum_u w(hkl) \cdot (F_o(hkl) - F_c(hkl)) \cdot \partial F_c(hkl) / \partial x_n \quad (27)$$

Jeder Parameter, der variiert werden soll, ergibt eine solche Normalgleichung. Nach Lösung dieser Matrix werden mit den neuen Koordinaten neue Struktur Faktoren berechnet und den beobachteten Strukturamplituden gegenübergestellt. Schließlich wird

der normale und der gewichtete R-Faktor, R_1 und R_2 , berechnet:

$$R_1 = \left(\frac{\sum_u |F_o(hkl)| - |F_c(hkl)|}{\sum_u |F_o(hkl)|} \right) \quad (28)$$

$$R_2 = \sqrt{\left(\sum_u (|F_o(hkl)|^2 - |F_c(hkl)|^2) \right) / \sum_u |F_o(hkl)|^2} \quad (29)$$

Wenn die Strukturamplituden unterschiedlich gewichtet wurden, muß noch entsprechend $w(hkl)$ eingefügt werden.

Außerdem wird nach jedem Zyklus der mittlere Fehler σ_n jedes variierten Atomparameters u_n berechnet:

$$\sigma_n^2 = a^{nn} \left(\sum_u w(hkl) \cdot (|F_o(hkl)| - |F_c(hkl)|)^2 \right) / (M - N). \quad (30)$$

n : Parameterlaufzahl

a^{nn} : Diagonalglied der inversen Normalgleichungsmatrix

M : Zahl der beobachteten Strukturamplituden

N : Zahl der variierten Parameter

Auf der IBM 7090 können leider nur 170 Parameter gleichzeitig variiert werden. Um einen solchen Zyklus für unser Problem durchzurechnen, sind fast zwei Stunden Rechenzeit notwendig.

3.5.2 Die mit OR FIS durchgeführten Berechnungen

Die Bedingungen und Ergebnisse der durchgeführten Berechnungen sind in Tabelle 5 zusammengefaßt. In der ersten Zeile steht die jeweilige Nummer der Rechnung, aus der zweiten Zeile ist zu ersehen, ob eine Fouriersynthese (F) oder Differenzfourier-synthese (D) der Elektronendichte an die Kleinste-Quadrate-Berechnungen angeschlossen wurde, in der dritten Zeile steht die Zahl der in die Fouriersynthese eingesetzten Atome, in der vierten Zeile die Zahl der gerechneten Zyklen, in der fünften und sechsten Zeile der normale und der gewichtete R-Faktor in Prozentzahlen; die 7. Zeile gibt an, ob mit einem allgemeinen

Tabelle 5: Ergebnis der Kleinste-Quadrate-Berechnungen

1.	1	2	3	4	5	6	7.	8	9	10	11	12	13	14	15	16	1	A 2	B _i
2..	F	F	F	F	F	F	D	F	F	D	D	D	F	D	D	F			
3.	6	6	33	43	48	60	60	45	53	60	60	60	50	55	60	60			
4.	0	6	0	1	0	1	0	1	0	1	1	2	0	1	2	2			
5..	61,6	34,2	42,7	30,1	31,9	30,1	-	29,3	-	29,1	23,3	22,5	-	21,3	21,2	20,7			
6.	64,2	39,7	46,2	37,6	40,0	34,0	-	33,7	-	34,0	26,3	25,2	-	24,4	24,3	23,7			
7..	-	B ₀	B ₀	B ₀	B ₀	B ₀	-	B ₀	B ₀	B _i	B ₀	B _a	B _a	B _i	B _i	B _a			
Co11	95	566	809	807	614	617	28	614	614	-10	-18	8	753	-18	-3	652	3,82		-0,31
Co12	94	536	713	718	546	554	-12	550	549	-20	-45	-5	660	-27	-10	572	3,82		-0,02
Co21	83	566	786	781	605	604	37	598	598	-43	-11	5	733	-18	-7	637	3,79		-0,44
Co22	79	549	761	755	575	579	34	583	578	-20	-7	4	715	-28	-10	620	3,79		-0,45
Co31	100	590	659	659	508	520	44	517	509	-20	0	11	630	-10	-2	546	3,81		-0,48
Co32	77	564	742	726	554	563	60	557	560	-25	6	12	692	-12	-3	598	3,81		-0,60
F111		73	94		49	59	-18	46	58	-20	-18	-10	67	5	2	65	+	+	1,28
F112				70	80	79	-31	60	62	-30	-40	-26	51	-7	2	48	+	+	2,78
F113				41	47	55	-45			-26	-44	-35	75	-11	-3	68	1,31	2,24	3,55
F114				80	74	79	-33	54	52	-25	-35	-31	62	-10	-3	60	1,50	2,01	3,37
F115		62	60	68	46	61	-28			-40	-49	-44	47	-12	-2	46	+	+	6,34

Tabelle 5 (Forts.1) : Ergebnis der Kleinste-Quadrate-Berechnungen

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	1	A	2	B ₁
F121				62	67	67	-28	46	47	-50	-30	-19	48	47	2	50	+	+	2,84	
F122				43	49	73	-35	51	53	-40	-30	-20	54	40	-3	53	1,46	2,06	3,19	
F123		58	65	75	43	56	-35			-11	-37	-32	42	43	0	43	1,41	2,04	3,70	
F124		62	86	79	59	67	-18	44	62	-4	-17	-17	58	63	-5	54	1,43	2,06	1,10	
F125		49	80	74	54	70	-21	52	62	-20	-25	-20	68	65	0	67	+	+	1,96	
F211		52	97	89	67	71	-32	73	75	-12	-24	-17	83	-4	-1	71	1,41	2,14	1,57	
F212		66	67	94	68	80	-12	78	73	0	-10	-7	76	2	0	64	1,41	2,20	0,89	
F213		62	98	92	63	74	-29	71	68	-18	-22	-17	81	-2	0	73	1,36	2,15	2,08	
F214		61	105	112	83	91	-20	83	78	-2	-22	-19	102	-3	2	89	1,46	2,08	1,87	
F215		55	81	84	61	76	-26	70	72	-6	-21	-18	83	-4	0	72	1,50	2,03	1,50	
F221			51	83	47	63	-36	45	58	-18	-30	-27	72	-4	-1	62	1,43	2,05	2,76	
F222			71	106	81	76	-20	58	74	-5	-20	-18	92	8	3	79	1,41	2,15	1,94	
F223			70	96	76	73	-7	53	66	0	-13	-7	84	-2	-2	71	1,51	2,06	0,28	
F224			56	101	73	64	-25	42	61	-5	-19	-14	82	5	4	67	1,23	2,18	2,01	
F225			78	96	79	75	-16	58	75	-20	0	-11	84	10	4	69	1,40	2,08	1,07	
F311		65	114	118	92	82	-9	79	78	6	-12	-12	91	-6	-4	80	1,52	2,18	0,05	
F312		69	104	96	69	77	-21	78	79	-5	-25	-21	87	-3	0	74	1,37	2,10	1,94	

Tabelle 5 (Forts.2) : Ergebnis der kleinsten-quadrate-Berechnungen

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	1	A	2	B _i
F313		59	112	109	71	75	-28	76	75	-24	-34	-28	97	-7	-2	80	1,38	2,13	2,36	
F314		36	74	78	55	75	-25	71	75	-13	-26	-21	90	-9	-7	76	1,40	2,06	0,96	
F315		59	99	102	85	99	0	93	98	13	-6	1	109	-2	0	93	1,36	1,98	-0,30	
F321		59	117	124	90	89	5	80	76	15	-8	1	98	1	1	83	1,46	2,09	-0,22	
F322		60	116	126	87	99	12	89	87	18	0	0	109	-7	0	92	1,44	2,10	-0,46	
F323			61	101	76	84	-2	85	82	14	-3	4	93	6	2	80	1,45	2,04	-0,16	
F324			77	73	59	68	-22	62	63	0	-25	-16	86	3	0	72	1,27	2,14	1,72	
F325				87	82	94	-8	92	91	5	-29	-22	104	2	1	86	1,38	2,11	2,18	
A11					68	102	13	88	89	24	-2	10	104	1	2	95	1,50	2,06	-0,44	
A12					72	94	8	85	82	21	-11	-6	111	-2	0	95	1,44	2,01	0,59	
A13		78	108	115	87	96	4	92	94	15	-4	0	105	1	2	91	1,55	1,99	0,12	
A14		91	103	107	79	91	5	78	82	14	-11	-6	91	-3	1	83	1,39	1,93	0,73	
A15					55	88	0	81	82	14	-16	-9	90	-5	-4	76	1,52	2,06	0,72	
A16					63	91	-12	84	82	13	-11	-4	101	1	1	87	1,49	2,05	0,36	
A17		68	74	104	70	86	6	77	77	20	-10	-3	90	-3	3	77	1,58	1,97	0,11	
A18		57	114	99	81	77	0	72	66	12	-12	-10	80	-7	-7	69	1,44	1,99	0,48	

Tabelle 5 (Forts.3) : Ergebnis der Kleinste-Quadrate-Berechnungen

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	1	A	2	B _i
A21					70	90	4	88	91	15	-4	2	103	3	0	90	1,53	1,98	0,08	
A22					64	88	10	82	81	22	-2	4	97	5	4	80	1,48	2,01	0,12	
A23		58	88	97	74	80	-10	78	79	10	-10	-5	86	-3	-2	77	1,48	2,02	0,27	
A24		89	107	107	92	92	9	88	85	25	4	10	103	-3	4	92	1,48	2,04	-0,29	
A25			73	106	90	88	9	81	81	15	-11	-5	82	-6	-1	72	1,58	2,01	0,47	
A26			48	80	58	70	-5	69	68	3	-9	-6	77	2	-2	65	1,44	2,02	0,60	
A27		73	106	98	78	84	0	84	79	15	-13	-6	98	0	-2	81	1,56	1,98	0,59	
A28		80	83	101	63	83	4	82	80	20	-10	-4	94	-3	-4	79	1,38	1,93	0,08	
A31					65	95	10	95	97	25	0	6	108	3	2	94	1,41	2,00	-0,08	
A32					42	70	-14	70	67	-5	-16	-13	79	-6	-3	68	1,63	1,93	0,52	
A33		68	101	106	76	86	8	83	85	24	1	3	107	0	4	92	1,44	2,00	-0,21	
A34			96	136	96	104	8	99	99	20	-5	-3	117	5	5	103	1,61	1,99	0,39	
A35					60	81	-2	82	78	25	-10	-7	95	-3	0	82	1,32	1,97	0,39	
A36					84	104	8	99	99	19	-10	-10	120	-9	-4	102	1,55	2,02	0,48	
A37		63	115	128	90	99	6	102	101	30	9	14	115	4	1	100	1,40	2,02	-0,81	
A38					76	102	10	105	103	29	2	7	124	9	3	106	1,58	2,02	-0,19	

+ Diese Abstände ließen sich wegen der starken Temperaturschwingung der Kohlenstoffatome nicht befriedigend genau festlegen.

Temperaturfaktor (B_0), mit isotropen individuellen Temperaturfaktoren (B_1) oder mit anisotropen individuellen Temperaturfaktoren (B_a) gerechnet wurde. Die folgenden Zeilen geben die in der Fouriersynthese an der Stelle des eingesetzten oder zu erwartenden Atoms gefundenen Höhen der Maxima an. Die Dimension der Höhen der Maxima ist $1/10$ Elektronen pro $\text{\AA}^3$. Aber erst in den letzten Fouriersynthesen hat sich der absolute Skalierungsfaktor soweit eingespielt, daß die einzelnen Fouriersynthesen miteinander verglichen werden können. Vorher sind die Höhen der Maxima nur Relativzahlen innerhalb einer Berechnung.

Allerdings ist zu beachten, daß die Höhen der Maxima durch Abbrucheffekte verfälscht werden können und dann kein Maß mehr für die richtige Lokalisierung eines Atoms darstellen. In der Differenzfouriersynthese (Fourierkoeffizient: $F_0 - F_c$) ist dies weit weniger der Fall als in Fouriersynthesen. Die Differenzfouriersynthese stellt daher auch das Maß für die Richtigkeit einer Röntgenstrukturanalyse dar.

Rechnung 1:

Die aus der Pattersonsynthese gefundenen Kobaltlagen wurden in die Rechnung eingesetzt und aus den 300 höchsten Maxima ein räumliches Modell der Fouriersynthese angefertigt. Aus den Arbeiten von B. Dickens und W. N. Lipscomb ⁴⁾ ließ sich abschätzen, daß der Kohlenstoff-Kobalt-Abstand ungefähr $2,1 \text{ \AA}$ betragen müßte. Für den Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstand wurde $1,4 \text{ \AA}$ angenommen. Trotz längeren Suchen ließ sich kein einziges Maximum einem Kohlenstoffatom zuordnen.

Rechnung 2:

Da nach

$$F(hkl) = \sum_{n=1}^N f_n \cdot \exp 2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n) \quad (31)$$

hochindizierte Strukturaktoren schon durch eine geringfügige Änderung der Atomparameter in ihrem Betrag und in ihrer Phase beeinflusst werden, wurde die Ausbreitungskugel von $1,115 \text{ \AA}^{-1}$ auf $0,9 \text{ \AA}^{-1}$ erniedrigt, - das Auflösungsvermögen betrug dann noch $1,11 \text{ \AA}$ -, und außerdem wurden die niedrigen Strukturamplituden ganz weggelassen. Es blieben so von den 4708 Strukturamplituden noch 2170 übrig. Dann wurde der absolute Skalierungsfaktor und der allgemeine Temperaturfaktor variiert. In der Tabelle ist aus dem R-Faktor zu ersehen, daß die Schweratomlagen ungefähr richtig angegeben sein müssen. Für den Temperaturfaktor ergab sich, wie in der Wilson-statistik, ein negativer Wert. Aus den 140 größten Maxima (minimale Höhe der Maxima: 35) wurde wiederum ein räumliches Modell angefertigt. 27 Maxima entsprachen in etwa den in Rechnung 1 genannten Abstandsbedingungen. Zwei Fünfringe waren vollständig, von den anderen Ringen waren nur Teile zu erkennen.

Rechnung 3:

Es konnten 33 Atomlagen eingegeben werden. Die Strukturamplituden erstreckten sich wieder über den ganzen Bereich, der mit Co-K α -Strahlung erfaßt werden kann. Nur die kleinsten Strukturamplituden wurden weggelassen. Es ergaben sich so 3681 Strukturaktoren. Der Temperaturfaktor wurde zu 0,6 angenommen. Aus dem Ergebnis der Rechnung war die Form des Achtrings noch nicht zu erkennen, obwohl 10 weitere Maxima

zugeordnet werden konnten.

Rechnung 4:

Da in Rechnung 2 so gute Erfahrungen mit dem Variieren der Schweratomlagen gemacht wurden, erfolgte Variation der bis jetzt gefundenen Atomlagen in einem Zyklus. Am Modell war zu erkennen, daß starke Verzerrungen eingetreten waren. Nur fünf weitere Maxima konnten zugeordnet werden.

Rechnung 5:

Im räumlichen Modell der Fouriersynthese war zum ersten Mal die ganze Struktur zu erkennen. Der Achtring zeigte eine ganz deutlich ausgeprägte Wannenform. A26 erwies sich als ein falsch eingegebenes Atom.

Rechnung 6:

Auch die kleinen Strukturamplituden wurden wieder zur Rechnung herangezogen und bis auf den Fünfring F21 sämtliche Atomlagen, der Skalierungsfaktor und der allgemeine Temperaturfaktor variiert, der sich wiederum als negativ ergab.

Rechnung 7:

Die Differenzfouriersynthese zeigte, daß die Kobaltatome und die Achtringkohlenstoffatome an Stellen liegen, die nur unwesentlich von der Umgebung abweichen. Der Fünfring F21 liegt so schlecht, weil seine Atomlagen noch nicht variiert wurden. Verhältnismäßig günstig liegen die Fünfringe F31 und F32.

Rechnung 8:

Es wurden nur die Schweratomlagen, die Fünfringkohlenstoffatomlagen, der absolute Skalierungsfaktor und der Temperaturfaktor variiert. Daran schloß sich eine Rechnung einer Fouriersynthese der Elektronendichte ohne die drei Fünfrin-

ge F11, F12 und F22. Die drei Atome F113, F115 und F123 waren in der Fouriersynthese nicht zu erkennen.

Rechnung 9:

Es wurden nur die Atome F112, F113, F114, F115, F121, F122 und F123 nicht eingegeben. Auch hier fehlten in der Fourier-synthese die gleichen Atome wie in Rechnung 8.

Rechnung 10:

Die beiden Fünfringe F11 und F12 wurden analog den anderen vier Fünfringen aufgebaut, wobei zur Orientierung die sicher erscheinenden Atome und die relative Lage zum Achtring benutzt wurden. F112 wurde herausgenommen. F113, F114 und F115 rückten in der Zählung entsprechend nach. Dem Atom F115 wurden neue Koordinaten gegeben. In der Fouriersynthese fand sich an dieser Stelle ein kleines Maximum. Das Atom F122 wurde in der y-Richtung um $0,5 \text{ \AA}$ verschoben, bei den Schweratomen die isotropen individuellen Temperaturfaktoren variiert. Am R-Faktor und an der Differenzfouriersynthese ist zu sehen, daß keine wesentliche Verbesserung eingetreten war.

Rechnung 11:

Ein Vergleich der beobachteten und der berechneten Strukturamplituden aus Rechnung 10 ergab, daß fast alle bei der Auswertung der Röntgenaufnahmen geschätzten Werte eine sehr große Abweichung von den berechneten Werten zeigten. Die geschätzten Werte wurden weggelassen. Es blieben noch 3730 Strukturamplituden übrig. Die offensichtlich durch Extinktion verfälschten Meßwerte (37 Strukturamplituden) wurden mit nur kleinem Gewicht berücksichtigt. Der R-Faktor zeigte den Erfolg dieser Veränderungen.

Rechnung 12:

Das Variieren der anisotropen individuellen Temperaturfaktoren der Schweratome brachte keine wesentliche Verbesserung des R-Faktors. Sämtliche Temperaturfaktoren waren negativ.

Rechnung 13:

Bei dieser Berechnung der Fouriersynthese wurden die beiden Fünfringe F11 und F12 weggelassen. Sämtliche Atome von F11 waren durch entsprechende Maxima vertreten. Die Analogkonstruktion von Rechnung 10 war also zumindest für diesen Fünfring richtig, obwohl das bis Rechnung 10 dem Atom F112 zugeordnete Maximum wiederum stark ausgebildet war. Die Lage eines Atoms an dieser Stelle ist chemisch nicht sinnvoll. Von F12 erschienen nur drei Atome wieder als deutliche Maxima. Es erschien wieder das bis Rechnung 10 dem Atom F122 zugeordnete Maximum. Die bis jetzt den Atomen F121 und F123 zugewiesenen Atomlagen zeigten nur kleine und undeutliche Maxima.

Rechnung 14:

Es wurden in einem Zyklus die Atomlagen der Schweratome und der Fünfringe, der absolute Skalierungsfaktor und sämtliche isotrope individuelle Temperaturfaktoren variiert und anschließend eine Differenzfouriersynthese ohne den Fünfring F12 gerechnet. Die fünf stärksten Maxima der Differenzfouriersynthese wiesen die Atomlagen von F12 auf. Alle eingesetzten 55 Atome lagen an Stellen, die vom Untergrund nicht zu unterscheiden waren.

Die Atomlagen von F12 sind damit noch nicht eindeutig bewiesen. Eine Differenzfouriersynthese mit allen Atomen mußte noch zeigen, ob wirklich alle Atome auf Nullstellen lie-

gen. Die Atomlagen von F11 wurden auch erst durch Rechnung 14 bewiesen. Durch die Variation sämtlicher Atomparameter in einer vorhergehenden Kleinste-Quadrate-Rechnung können sich nämlich solche Phasen für die Strukturfaktoren ergeben, daß sich dann in der Differenzfouriersynthese an den Atomlagen des weggelassenen Fünfringes kleine Maxima befinden.

Rechnung 15:

In zwei weiteren Zyklen wurden die isotropen individuellen Temperaturfaktoren weiter verfeinert, so daß schließlich nur noch 16 Atome einen negativen Temperaturfaktor aufwiesen. Sämtliche Atomkoordinaten konnten im Verlauf der beiden Zyklen einmal variiert werden. Der zweite Zyklus brachte keine weitere Verbesserung des R-Faktors. Die sich anschließende Differenzfouriersynthese bestätigte die Atomlagen von F12. Sämtliche Atome lagen an Stellen, die sich vom Untergrund nicht unterscheiden.

Rechnung 16:

Die Temperaturfaktoren der Schweratome wurden anisotrop in 2 Zyklen verfeinert. Auch hier veränderte sich der R-Faktor im zweiten Zyklus nicht mehr und die Atomkoordinaten wiesen nur geringfügige Änderungen auf. Tabelle 5 gibt die endgültig bestimmten Elektronendichten wieder, Tabelle 6 die endgültig bestimmten Atomkoordinaten. In den Strukturamplitudentabellen am Ende der Arbeit sind die beobachteten den berechneten Strukturamplituden gegenübergestellt.

Im Verlauf der Berechnungen gab es drei Stellen, an denen die Lösung der Struktur sprunghaft näher rückte.

1. Variation der Schweratomlagen in Rechnung 2:

Im allgemeinen ist es nicht möglich, die Lage bekannter

Tabelle 6 : Die gefundenen Atomkoordinaten

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
Co11	0,4203	0,2238	0,1088	F315	0,0665	0,2436	0,5596
Co12	0,6111	0,4212	0,2321	F321	0,0715	0,7211	0,9118
Co21	0,6397	0,2047	0,6411	F322	0,1761	0,7565	0,9179
Co22	0,8376	0,4229	0,7269	F323	0,1753	0,8567	0,9769
Co31	0,1317	0,1139	0,6156	F324	0,0738	0,8722	0,0091
Co32	0,1173	0,8977	0,8496	F325	0,0212	0,7939	0,9696
F111	0,3729	0,1813	0,9789	A11	0,5770	0,2389	0,2330
F112	0,3610	0,0529	0,0606	A12	0,5558	0,2011	0,1333
F113	0,3064	0,0649	0,1326	A13	0,5597	0,2987	0,0572
F114	0,2787	0,1657	0,1027	A14	0,5912	0,4220	0,0939
F115	0,3055	0,2380	0,0027	A15	0,5152	0,4747	0,1413
F121	0,6831	0,5844	0,2614	A16	0,4163	0,3325	0,1635
F122	0,7316	0,5532	0,2207	A17	0,4058	0,2902	0,2417
F123	0,7494	0,4419	0,2716	A18	0,5025	0,2912	0,2925
F124	0,6791	0,4330	0,3586	A21	0,8069	0,2465	0,7471
F125	0,6365	0,5403	0,3469	A22	0,7796	0,1858	0,6553
F211	0,5157	0,1939	0,5611	A23	0,7760	0,2758	0,5706
F212	0,5825	0,1250	0,5137	A24	0,8044	0,4027	0,5858
F213	0,6025	0,0359	0,5839	A25	0,7309	0,4598	0,6473
F214	0,5488	0,0409	0,6750	A26	0,6307	0,3712	0,6804
F215	0,4934	0,1407	0,6685	A27	0,6363	0,2886	0,7647
F221	0,9482	0,5652	0,6831	A28	0,7381	0,3012	0,8030
F222	0,9903	0,4781	0,7384	A31	0,0914	0,8634	0,7117
F223	0,9301	0,4528	0,8323	A32	0,0177	0,9179	0,7657
F224	0,8648	0,5485	0,8374	A33	0,0148	0,0548	0,7205
F225	0,8751	0,6004	0,7522	A34	0,0887	0,1328	0,7593
F311	0,0622	0,1675	0,4873	A35	0,1575	0,0727	0,8297
F312	0,1671	0,1417	0,4585	A36	0,2286	0,0236	0,7805
F313	0,2249	0,2285	0,4984	A37	0,2353	0,0243	0,6652
F314	0,1658	0,2910	0,5578	A38	0,1651	0,9464	0,6270

Teile einer nur teilweise bekannten Struktur mit dem Kleinste-Quadrate-Programm zu verbessern, da wie in Rechnung 5 die Lage der Atome verzerrt wird. Daß dies in Rechnung 2 nicht eintrat, hat zwei Gründe:

- a. Die Kobaltatome sind symmetrisch von Kohlenstoffatomen umgeben und sind so Schwerpunkte der Elektronendichte.
- b. Am Ort der Kobaltatome sind die meisten Elektronen der Elementarzelle konzentriert. Eine nur geringfügige Abweichung von der kugelsymmetrischen, elektronischen Umgebung der Kobaltatome kann deren Lage nicht stark beeinflussen.

2. Weglassen der geschätzten Werte in Rechnung 11:

Es hat sich gezeigt, daß die geschätzten Intensitäten nur schlecht mit den gefundenen Atomlagen übereinstimmen. Sie wurden im Durchschnitt zu klein geschätzt. Es ist leicht einzusehen, daß bei kleinen Intensitäten sich der Untergrund einer photographischen Aufnahme besonders störend bemerkbar macht.

3. Variieren der isotropen individuellen Temperaturfaktoren in Rechnung 14:

In der letzten Spalte der Tabelle 5 sind die endgültigen isotropen individuellen Temperaturfaktoren (B_1) in $\text{\AA}^2$ angegeben. Es ist zu erkennen, daß besonders die Fünfringkohlenstoffatome stark schwingen. Das Variieren der isotropen individuellen Temperaturfaktoren begünstigte daher das Erkennen von F12 in der Differenzfouriersynthese der Rechnung 14.

3.5.3 Abstands- und Winkelberechnungen

In Tabelle 5, Spalte A, sind die mit Hilfe des Programms OR FFE ³¹⁾ berechneten Atomabstände zusammengefaßt. In der Unterspalte 1 stehen die kürzesten Kobalt-Kobalt- bzw. die kürzesten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstände innerhalb eines Ringes. In der Unterspalte 2 finden sich die kürzesten Kobalt-Kohlenstoff-Abstände. In Abbildung 13 sind die berechneten Abstände in die monomolekulare Untereinheit 3 eingetragen.

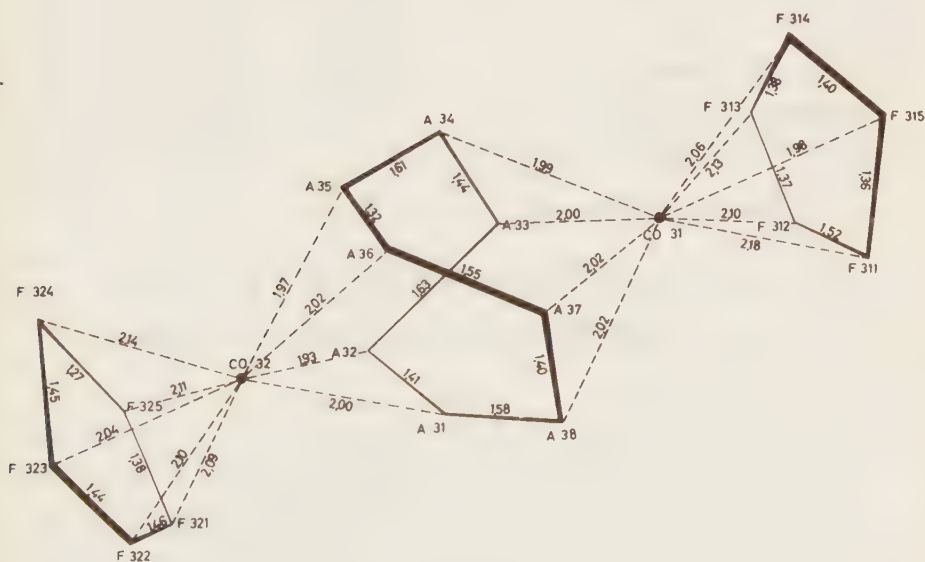


Tabelle 7: Winkel innerhalb der Kohlenstoffringe

Atom	Wink.°	Atom	Wink.°	Atom	Wink.°	Atom	Wink.°	Atom	Wink.°
F111	110,1	F212	110,1	F313	109,6	A14	115,6	A27	115,0
F112	107,6	F213	109,9	F314	109,7	A15	113,8	A28	113,3
F113	99,5	F214	108,8	F315	107,6	A16	117,7	A31	116,3
F114	(128,9)	F215	106,0	F321	106,2	A17	111,3	A32	113,5
F115	(91,3)	F221	105,4	F322	102,9	A18	111,7	A33	108,2
F121	(128,0)	F222	106,2	F323	109,1	A21	119,7	A34	117,8
F122	109,0	F223	105,3	F324	105,7	A22	111,0	A35	114,5
F123	100,0	F224	106,6	F325	116,0	A23	117,0	A36	118,6
F124	103,3	F225	114,9	A11	117,8	A24	117,1	A37	118,3
F125	(99,6)	F311	106,2	A12	114,4	A25	111,3	A38	112,8
F211	105,0	F312	104,3	A13	112,7	A26	111,8		

sich ein Winkel erstreckt.

3.6 Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse

3.6.1 Die in dieser Röntgenstrukturanalyse erreichte Genauigkeit

Die Genauigkeit und Klarheit einer Röntgenstrukturanalyse hängt von der Genauigkeit und Zahl der gemessenen Daten ab. Die Zahl der möglichen Meßdaten wird durch die verwendete Röntgenstrahlung vorgegeben. Bei dieser Analyse betrug das Auflösungsvermögen nur 0,9 Å. Mit der Filmaufnahmetechnik werden die Intensitäten im allgemeinen mit einer Genauigkeit zwischen 5 % und 15 % gemessen.

Wie genau und scharf die Lage eines speziellen Atoms bestimmt

werden kann, hängt von dem relativen Beitrag ab, den es zur gesamten gestreuten Intensität beisteuert. Die Lage der Schweratome wird deshalb am genauesten sein; die Lage der Wasserstoffatome ist, wie hier, meist überhaupt nicht oder nur schwer bestimmbar.

Je größer eine Struktur wird, desto kleiner wird der relative Anteil eines Atoms an der gestreuten Intensität. Beim Ferrocen beträgt zum Beispiel der Anteil eines Kohlenstoffatoms

$$6^2/(26^2 + 9,6^2) = 0,036.$$

Beim trimeren $\mu\text{-C}_8\text{H}_8(\text{CoC}_5\text{H}_5)_2$ ist dieser Anteil viel geringer:

$$6^2/(6,27^2 + 53,6^2) = 0,0057.$$

Das Programm CR FLS berechnet die mittleren Fehler σ_A rel. in Einheiten der Zellkonstanten. Daraus läßt sich der mittlere Fehler σ_A der Atomlage in Å berechnen, indem man mit den Zellkonstanten multipliziert. Mit den Formeln ³²⁾

$$\sigma_{AB}^2 = \sigma_A^2 + \sigma_B^2 \quad (32)$$

$$\text{und } \sigma_{ABC}^2 = \sigma_A^2/AB^2 + \sigma_C^2/BC^2 + \sigma_B^2(1/AB^2 + 1/BC^2 - 2 \cdot \cos(ABC)/AB \cdot BC) \quad (33)$$

kann man den mittleren Fehler der Bindung AB und des Winkels ABC berechnen. Gleichung (33) berechnet den mittleren Fehler im Bogenmaß. Tabelle 8 gibt die mittleren Fehler innerhalb der verschiedenen Atomgruppen A wieder. In den beiden letzten Spalten der Tabelle stehen die durchschnittlichen isotropen individuellen Temperaturfaktoren und deren mittlere Fehler. Je größer der Temperaturfaktor einer Atomgruppe ist, desto ungenauer können deren Atomlagen bestimmt werden.

Tabelle 8: Fehlerberechnung

A	$\sigma_A \text{ rel.}$	σ_A	σ_{AB}	σ_{ACo}	σ_{ABC}	B_i	σ_{B_i}
Co	0,000344	0,0044	0,0063			-0,386	0,087
F11	0,00448	0,058	0,082	0,058	5,0°	3,465	1,112
F12	0,00395	0,051	0,072	0,051	4,5°	2,558	0,966
F21	0,00337	0,043	0,061	0,044	3,5°	1,581	0,790
F22	0,00340	0,044	0,062	0,045	4,0°	1,610	0,798
F31	0,00309	0,040	0,056	0,040	3,5°	1,002	0,711
F32	0,00292	0,038	0,054	0,039	3,4°	0,613	0,657
A1	0,00274	0,035	0,049	0,035	3,0°	0,331	0,607
A2	0,00270	0,035	0,049	0,035	3,0°	0,241	0,596
A3	0,00262	0,034	0,048	0,035	3,0°	0,060	0,576

Nach dem Gauß'schen Fehlerverteilungsgesetz beträgt der wahrscheinlichste Fehler einer Messung $0,674\sigma$. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Fehler innerhalb $\pm 0,5\sigma$, $\pm \sigma$, $\pm 2\sigma$, $\pm 3\sigma$ liegt, beträgt 38 %, 68 %, 95 % bzw. 99,7 %.

Cruickshank ³²⁾ benutzt folgenden Signifikanztest, ob der Abweichung einer gefundenen Bindungslänge von bekannten Werten eine Bedeutung beizumessen sei: Ist die Differenz $\Delta\epsilon$ kleiner als $1,645\sigma$, so ist die Abweichung "nicht signifikant", die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten einer Differenz in diesem Bereich ist $\geq 5\%$; bei einem $\Delta\epsilon$ zwischen $1,645\sigma$ und $2,33\sigma$ liegt die Wahrscheinlichkeit des Fehlers zwischen 5 und 1 %, die Differenz ist "möglicherweise signifikant"; eine noch größere Abweichung des gemessenen Wertes ist "signifikant".

In der Literatur ¹⁸⁾ finden sich für die hier zur Diskussion stehenden Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen folgende Werte:

C-C : 1,54 Å; C=C : 1,34 Å; aromatische C-C-Bindung: 1,40 Å.
"Möglicherweise signifikant" ist die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung in den Achtringen.

3.6.2 Bedeutung der berechneten isotropen individuellen Temperaturfaktoren

Es besteht folgender Zusammenhang zwischen dem Atomformfaktor f und dem Temperaturfaktor B :

$$f = f_0 \cdot \exp -B \cdot \sin^2 \vartheta / \lambda^2 \quad (34)$$

wobei f_0 den Atomformfaktor ohne Berücksichtigung der Temperaturschwingungen, ϑ den Bragg'schen Winkel und λ die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung darstellt. Da B ein Maß für die Wärmeschwingung der Atome ist, hat nur ein positiver Temperaturfaktor physikalische Bedeutung. Der Temperaturfaktor schwächt den Atomformfaktor mit wachsendem Streuwinkel.

Für die Absorption gilt folgende Beziehung:

$$I = I_0 \cdot \exp -\mu \cdot d, \quad (35)$$

wobei I die gemessene gestreute Intensität des Röntgenstrahls, I_0 die gestreute Intensität ohne Berücksichtigung der Absorption, μ den Absorptionskoeffizienten und d die Dicke des durchstrahlten Materials bedeuten.

Für den bei dieser Strukturanalyse verwendeten Kristall besitzt I/I_0 den Wert $1/(4,1)$, wenn der Röntgenstrahl den Kristall parallel zu seiner längsten Kante durchläuft, $1/(1,78)$, wenn der Röntgenstrahl den Kristall parallel zu seiner kürzesten Kante durchläuft. Durch den Skalierungsvorgang wurden diese krassen Ab-

sorptionseffekte zum großen Teil wieder ausgeglichen.

Die Absorption ist aber auch winkelabhängig, weil für verschiedene Glanzwinkel der vom Röntgenstrahl durchlaufene Weg verschieden ist. Die Absorption nimmt mit wachsendem ϑ ab.

Die Temperatur- und Absorptionseinflüsse kompensieren sich also teilweise. Bei großer Absorption wird immer ein zu kleiner Temperaturfaktor erhalten. Die errechneten Temperaturfaktoren haben also keine quantitative, sondern nur eine qualitative Bedeutung.

3.6.3 Lage und Form der Cyclopentadienylringe

Innerhalb der Fünfringe liegen fünf gleiche Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen vor. Am räumlichen Modell ist zu sehen, daß die Fünfringe eben gebaut sind, wie es für aromatische Systeme mit ursprünglich 6π -Elektronen zu erwarten ist. Aus Tabelle 5 folgt, daß die Fünfringkohlenstoffatome im Vergleich zu den anderen Atomen sehr große isotrope individuelle Temperaturfaktoren besitzen. Die Folge davon ist, daß die Maxima in der Fouriersynthese der Elektronendichte sehr ausgedehnt sind. F112, F115 und F121 sind so verwaschen, daß sie in der Fouriersynthese nur mit Mühe zu erkennen sind. Die Atome liegen auf Hochplateaus (Abb. 14 und Abb.19). In Abbildung 14 sind die Elektronendichten aller Fünfringe in der Ringebene dargestellt. Schon kleine Abbrucheffekte bewirken eine zufällige Verschiebung der Lage besonders verwaschener Atome. Es war daher nicht sinnvoll, zwischen diesen Atomen Bindungslängen zu berechnen.

Bei der Röntgenstrukturanalyse des Ferrocens ³³⁾ wird berichtet, daß für die Kohlenstoffatome sehr große isotrope individuelle Temperaturfaktoren gefunden wurden, weshalb die Kohlenstoffma-

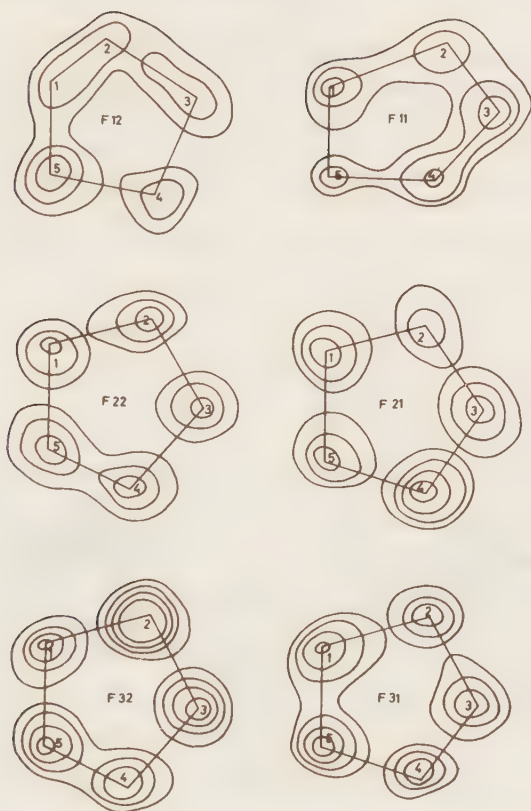


Abb.14

xima in der Fouriersynthese der Elektronendichte verwaschen sind. Es ist verständlich, daß bei einer sechsmal so großen Struktur die Verhältnisse noch wesentlich komplizierter werden.

Aus Tabelle 5 oder aus Tabelle 9 ergibt sich, daß die Kohlenstoffatome des Fünfrings um $0,1 \text{ \AA}$ weiter vom Kohlenstoffatom entfernt sind als die entsprechenden Kohlenstoffatome des Achtrings. Dies scheint der Grund für die stärkere Tempera-

turschwingung des Fünfrings gegenüber dem Achtring zu sein.

3.6.4 Lage und Form der Cyclooctatetraenringe

Die Kohlenstoff-Kohlenstoffabstände sind deutlich alternierend. Eine lokalisierte Doppelbindung wechselt mit einer lokalisierten Einfachbindung ab. Aus Tabelle 9 ergibt sich ein mittlerer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungsabstand von $1,43 \text{ \AA}$. Die π -Elektronen stehen nicht mehr allein für die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung zur Verfügung. Die Bindung wird geschwächt, eine Aufweitung des Achtrings ist die Folge. Auch die Winkel innerhalb des Achtrings nähern sich dem Tetraederwinkel. Es ist eine starke Wannenform des Achtrings ausgebildet. Jedem Kobaltatom sind vier gleichberechtigte Kohlenstoffatome eines Achtrings in 1,2,5,6-Stellung zugeordnet. Davon sind je zwei Kohlenstoffatome durch eine Doppelbindung miteinander verbunden. Der kürzere Kobalt-Kohlenstoffabstand beträgt im Durchschnitt $2,00 \text{ \AA}$, der längere Kobalt-Kohlenstoffabstand $2,96 \text{ \AA}$. Die vier Kohlenstoffatome, die zu einem Kobaltatom gehören, liegen auf zwei zueinander parallelen Geraden.

3.6.5 Die Koordinaten der Kobaltatome

Die Verbindungslinie zwei nächster Kobaltatome ist Molekülachse der monomolekularen Untereinheit. Für Fünfringe ist diese Molekülachse eine fünfzählige Drehachse, für den Achtring eine vierzählige Drehspiegelungsachse. Der Fünfring und die vier Kohlenstoffatome des Achtrings, die zu einem Kobaltatom gehören, liegen auf zwei zueinander ungefähr parallelen Ebenen. Die entsprechenden Ebenen für das zweite Kobaltatom lie-

gen zu diesen Ebenen wiederum parallel. Insgesamt resultiert eine Art von "Doppelsandwich"-Struktur, in der sämtliche Kohlenstoffatome in vier zueinander parallelen Ebenen liegen. Eine Projektion der Elektronendichten einer monomeren Einheit auf die c/a-Ebene in Richtung der b-Achse ist in Abbildung 15 wiedergegeben.



Abb. 15

Die in eckigen Klammern beigefügten Werte geben die Lage der Atome in der Projektionsrichtung in $1/120$ der Elementarzellenlängen an. Für die Elektronen um ein Atom herum wurde die Elektronendichte in dem Schnitt gezeichnet, in dem sich das Maximum der Elektronendichte fand. Da der Schnittabstand hier $1/30$ der Elementarzellenlänge beträgt, weicht die Atomlage in der Projektionsrichtung daher maximal um $0,2 \text{ \AA}$ von der wirklichen Atomlage ab. Der Zeichnung wurden die in Rechnung 9 be-

rechneten Elektronendichten zugrunde gelegt.

Ein Blick auf das Periodensystem zeigt: Kobalt steht 9 Stellen vor dem Edelgas Krypton. In unserer Verbindung liegt einwertiges Kobalt vor. Zum Erreichen der Edelgasschale sind also für das Kobaltatom noch 10 Elektronen notwendig. Gerade diese Zahl wird vom aromatischen Fünfring und den vier Kohlenstoffatomen des Achtrings beigesteuert. Die somit erreichte Edelgaskonfiguration des Kobalt (I) scheint der Grund für die große Stabilität dieser Kobaltverbindung zu sein.

Die Alternative zu dieser Elektronenkonfiguration wäre der ebene aromatische Kohlenstoffachtring gewesen: Jedes Kobaltatom müßte ein Elektron dem Achtring abgeben, damit die Hückel-Regel erfüllt wäre. Das Kobaltatom würde so zweiwertig und die verhältnismäßig geringe Oxydationsempfindlichkeit wäre geklärt. Es wäre dann aber schwierig, die Elektronenpaare so zu verteilen, daß jedem Kobaltatom eine Edelgasschale zukommt.

3.6.6 Das "trimere Molekül"

Abbildung 16 und Abbildung 17 zeigen die Anordnung der Kobalt-Kobalt-Hanteln mit ihren Elektronendichten über vier Elementarzellen hin. Abbildung 16 zeigt eine Projektion auf die a/c-Ebene in Richtung der b-Achse. Es ist die trimere Einheit zu erkennen:



Der Abstand Co12 - Co32 beträgt 5,63 Å, der Abstand Co22 - Co31 5,85 Å. Die Kobalt-Kobalt-Hanteln sind treppenförmig angeordnet und diese trimeren Einheiten schieben sich ineinander.



Abb.16

Die "Trimerisation" ist durch räumliche Gründe bedingt. Besonders aufschlußreich ist Abbildung 17. Es ist eine Projektion in Richtung der c-Achse auf die b/a-Ebene. Es zeigt sich eine deutliche Schichtung. Schichtebene ist die (110)-Ebene. Innerhalb einer Schichtungsebene beträgt der kleinste Abstand zweier nicht zu einer trimeren Einheit gehörender Kobaltatome $5,98 \text{ \AA}$ (Co12 - Co21).

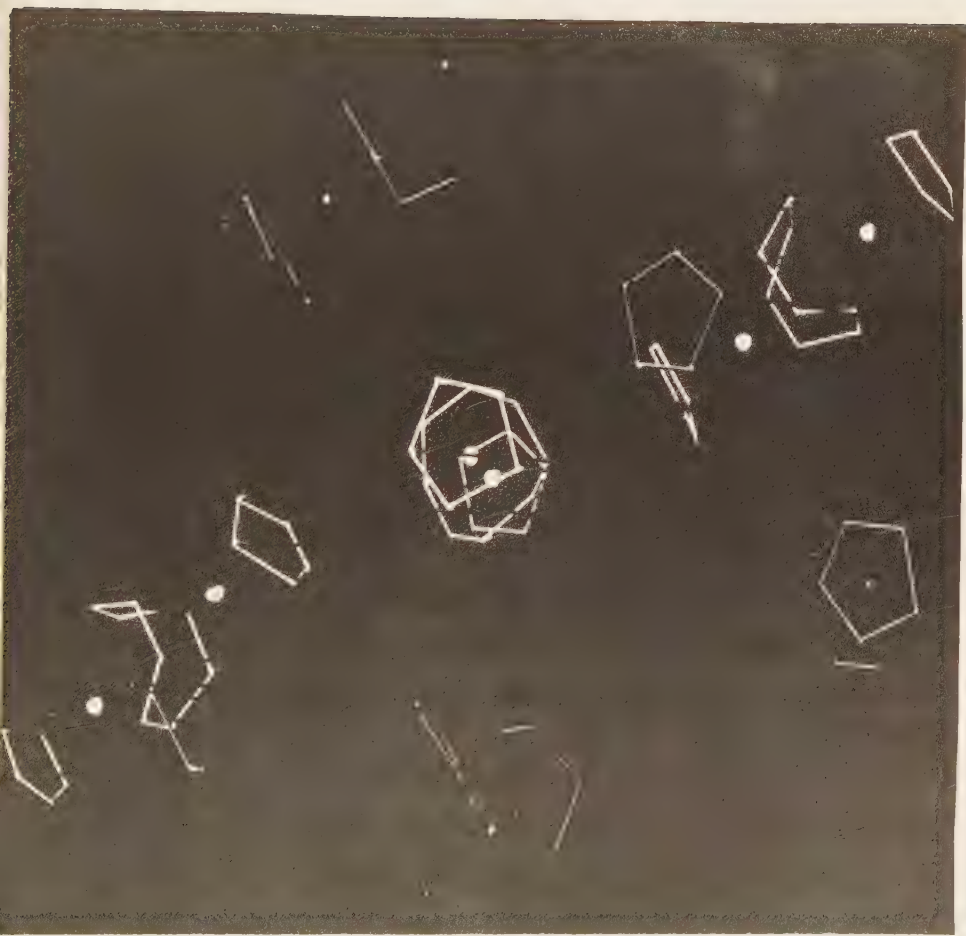


Abb. 18

gen jeweils dem einen Kobaltatom der monomolekularen Untereinheit 3 etwas näher als dem anderen. Der Achtring der Untereinheit 3 ist so möglichst eng von Fünfringen umgeben. Dieses Bauprinzip ist auch bei den anderen Acht- und Fünfringen eingehalten, wenn auch hier keine so dichte Packung der Ringe möglich ist.

Abbildung 18 zeigt weiter, daß noch eine ($\bar{1}12$)-Schichtungsebene vorliegt. Diese Ebenen entstehen infolge der engen gegenseitigen Berührung der (110)-Ebenen und der nahezu parallelen Lage von zwei Drittel der monomolekularen Untereinheiten.

Es ergibt sich demnach, daß von keiner echten Trimerisation gesprochen werden kann. Die trimere Einheit (in Abbildung 18: Die dunklere monomolekulare Einheit links unten, die hellere monomolekulare Einheit in der Mitte des Bildes und die dunklere, unvollständig dargestellte, monomolekulare Einheit rechts oben) ist nur durch eine geringfügig engere Packung der Kobaltatome ausgezeichnet.

In Tabelle 9 sind die Winkel und Bindungslängen der drei monomolekularen Einheiten und deren Mittelwerte M einander gegenübergestellt. Die Fünfringe der Untereinheit 3 sind infolge der angrenzenden Untereinheiten 1 und 2 aus der gleichen Schichtungsebene und aus den beiden angrenzenden Schichtungsebenen nicht mehr so beweglich. Sie haben kleinere Temperaturfaktoren und ihre Lage ist daher genauer bestimmbar ($\sigma = 0,054 \text{ \AA}$).

Eine Projektion der Elektronendichten der Atome der halben Elementarzelle auf die a/c -Ebene in Richtung der b -Achse ist in Abbildung 19 wiedergegeben.

Tabelle 9: Vergleich der drei monomolekularen Einheiten

A	I	II	III	M	σ_{AB} bzw σ_{ABC}
$C^5 - C^5$	1,35	1,41	1,40	1,39	0,065
$C^8 = C^8$	1,44	1,45	1,39	1,43	0,049
$C^8 - C^8$	1,54	1,54	1,59	1,56	0,049
$C^5 - Co^n$	2,12	2,11	2,09	2,11	0,046
$C^8 - Co^n$	2,01	2,00	1,99	2,00	0,035
$C^8 - Co^w$	2,96	2,95	2,97	2,96	0,035
$Co - Co$	3,82	3,79	3,81	3,81	0,006
$\angle ABC^5$	107,7°	107,8°	107,7°	107,7°	4,0°
$\angle ABC^8$	114,4°	114,5°	115,0°	114,6°	3,0°

$C^5 - C^5$: Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung im Fünfring,

$C^8 = C^8$: Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung im Achtring,

$C^8 - C^8$: Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung im Achtring,

$C^5 - Co^n$: Kleiner Kobaltabstand zu einem Kohlenstoffatom des Fünfrings,

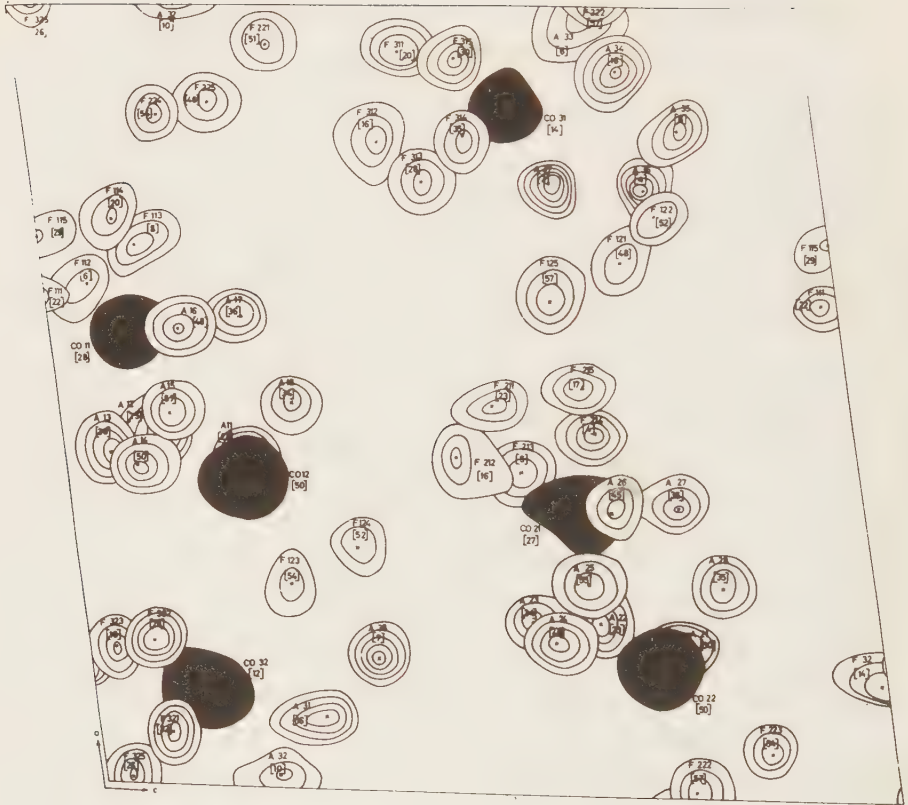
$C^8 - Co^n$: Kleiner Kobaltabstand zu einem Kohlenstoffatom des Achtrings,

$C^8 - Co^w$: Großer Kobaltabstand zu einem Kohlenstoffatom des Achtrings,

$Co - Co$: Kobalt-Kobaltabstand in einer monomolekularen Unter-einheit,

$\angle ABC^5$: Winkel innerhalb eines Fünfrings,

$\angle ABC^8$: Winkel innerhalb eines Achtrings.



4. Vergleich der beiden homologen Verbindungen $\mu\text{-C}_8\text{H}_8(\text{CoC}_5\text{H}_5)_2$
und $\mu\text{-C}_8\text{H}_8(\text{RhC}_5\text{H}_5)_2$

4.1 Raumgruppenbestimmung der Verbindung $\mu\text{-C}_8\text{H}_8(\text{RhC}_5\text{H}_5)_2$

4.1.1 Kristallisationsversuche

Aus 30 mg $\mu\text{-C}_8\text{H}_8(\text{RhC}_5\text{H}_5)_2$ -Pulver ¹⁾ gelang es, nach der Diffusionsmethode in Benzol/Pentan einige Kristalle zu erhalten. Einer von ihnen erwies sich als für die Raumgruppenbestimmung geeignet. Die osmometrische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol brachte den Wert 460 gegenüber einem für die monomere Einheit geforderten Wert von 440.

4.1.2 Zellkonstanten, Raumgruppe und Zellinhalt

Mit Hilfe einer Buergerkamera konnten zwei reziproke Ebenen mit Pmm-Symmetrie gefunden werden. Der Kristall gehört so zum monoklinen Kristallsystem.

Mit der in 3.3 beschriebenen Methode erhielt ich um die c^* -Achse Aufnahmen mit folgenden Daten:

c^*/b^* -Ebene:

NaCl:

$$a^* = 19,106 \text{ nm.}$$

$\text{C}_8\text{H}_8(\text{RhC}_5\text{H}_5)_2$:

$$b^* = 3,765 \text{ nm; } c^* = 8,041 \text{ nm.}$$

a^*/c^* -Ebene:

NaCl:

$$a^* = 19,106 \text{ nm.}$$

¹⁾ An dieser Stelle sei Herrn Dr. S. Brenner für die Überlassung einer kleinen Probe dieser Substanz verbindlich gedankt.



$$c^* = 8,069 \text{ mm}; a^* = 9,419 \text{ mm}; \beta^* = 87^\circ 11'.$$

Die Umrechnung in die realen Zellkonstanten ist hier wesentlich einfacher als beim triklinen Kristallsystem. Der $\sin \beta^*$ geht nur in die Umrechnung von c^* in c und von a^* in a ein. Dies kann unmittelbar eingesehen oder aus den in 3.3 angegebenen Formeln abgeleitet werden. Es ergeben sich dann folgende Zellkonstanten:

$$a = 11,43 \text{ \AA} \pm 0,02 \text{ \AA}; b = 28,56 \text{ \AA} \pm 0,06 \text{ \AA};$$

$$c = 13,39 \text{ \AA} \pm 0,03 \text{ \AA}; \beta = 92^\circ 49' \pm 12'.$$

Zellvolumen:

$$V = 4359,2 \text{ \AA}^3.$$

Die Dichte wurde in einer wässrigen K_2HgJ_4 -Lösung bestimmt.

$$d = 2,03 \text{ g/cm}^3.$$

Mit einem Molekulargewicht von 440 für die monomere Einheit ergibt sich ein Zellinhalt von 12 Molekülen und somit die röntgenographische Dichte:

$$d_{\text{röntg.}} = 2,012 \text{ g/cm}^3.$$

Aus den Röntgenaufnahmen wurden folgende Bedingungen für das Erscheinen eines Reflexes entnommen:

hkl : Keine Bedingungen;

$h0l$: $l = 2n$;

$0k0$: $k = 2n$.

n bedeutet jede ganze Zahl.

Nach den "Internationalen Tabellen" ¹⁸⁾ sind diese Auslöschungsgesetze nur mit der Raumgruppe $P 2_1/c$ zu vereinbaren.

Da in dieser Raumgruppe eine allgemeine Punktlage vierzählig ist, folgt, daß sich in der asymmetrischen Einheit das Dreifache des in Benzol gelösten Moleküls befinden muß.

4.2 Lösung der Problemstellung

Der C_8H_8 -Ring im $\mu-C_8H_8(CoC_5H_5)_2$ hat Wannenform. Im Verlauf der Arbeit ist ein neues Problem hinzugekommen: Das Auftreten von drei Molekülen in der asymmetrischen Einheit.

Die beiden homologen Verbindungen sind nicht isomorph. Sie kristallisieren nach verschiedenen Kristallsystemen. Trotzdem kann aber gesagt werden, daß die beiden Verbindungen in kristallinem Zustand weitgehend gleich gebaut sind. Wie die Röntgenstrukturanalyse ergab, ist die "Trimerisation" durch räumliche Gründe bedingt. Durch eine treppenförmige Verzahnung von drei Co-Co-Hanteln wird die für die Verbindung bestmögliche Raumerfüllung erreicht. Die "Trimerisation" ist also durch die Form, das heißt, durch den Bau der Moleküle bedingt. Da die homologe Rhodiumverbindung in der asymmetrischen Einheit auch drei Moleküle besitzt, muß sie den gleichen Molekülbau wie die Kobaltverbindung haben.

Das triklone Kristallsystem wird in der Natur nicht oft zum Aufbau eines Kristalls verwendet. Es müssen ganz spezielle Verhältnisse vorliegen. Es ist verständlich, daß bei einem etwas größeren Zentralatom diese speziellen Bedingungen nicht mehr erfüllt sind. Obwohl die homologe Rhodiumverbindung im monoklinen Kristallsystem kristallisiert, liegen keinerlei Anhaltspunkte dafür vor, daß die beiden homologen Verbindungen in kristallinem Zustand unterschiedlich gebaut sind. Daß die "Trimerisation" auch bei einem Wechsel des Kristall-

systems erhalten bleibt, ist der Beweis dafür, daß sie eine Eigenschaft dieser Verbindungsklasse darstellt. Daraus folgt eindeutig, daß die Kobaltverbindung wirklich triklin kristallisiert und daß die "Trimerisierung" nicht auf einer falschen Wahl des Kristallsystems beruht.

Molekulargewichtsbestimmungen in Lösungen mit verschiedener Konzentration könnten Aufschluß darüber geben, ob bereits in Lösung eine trimere Einheit vorgebildet ist. Nur wenn in Lösung bereits Anzeichen für die Bildung einer trimeren Einheit vorliegen, kann von einer echten Trimerisation gesprochen werden.

5. Zusammenfassung

Für die Komplexverbindung $(\text{CoC}_5\text{H}_5)_2\text{C}_8\text{H}_8$ legten erste orientierende Untersuchungen die Struktur eines "Doppelsandwichs" nahe. Besonders nach der Isolierung der homologen Rhodiumverbindung war es zur Sicherung des Ausgangspunktes weiterer Umsetzungen, wie auch aus theoretischen Erwägungen von größter Bedeutung, für diese Verbindung eine exakte Strukturbestimmung vorzunehmen. Deren Ausführung war Ziel der vorliegenden Arbeit.

Als Vorbedingung zur geplanten Röntgenstrukturanalyse war die Ausarbeitung der optimalen Darstellungsweise des Kobaltkomplexes erforderlich. Nach wiederholter Variation der Versuchsbedingungen erfolgte die Umsetzung in zwei Stufen nach



Die Röntgenstrukturanalyse erbrachte zunächst überraschenderweise die Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ und drei Moleküle in der asymmetrischen Einheit. Es mußte folglich die Lage von 60 Atomen (ohne die Wasserstoffatome) bestimmt werden, wodurch die Strukturbestimmung ganz bedeutend erschwert wurde.

Nach der Faltmolekülmethode von W. Hoppe ¹⁹⁾ gelang es, die Lage der 6 Kobaltatome aus der Pattersonsynthese zu finden. In zahlreichen und verschiedenartigen Verfeinerungszyklen unter Verwendung des Kleinste-Quadrate-Programms OR FLS konnte auch die Lage der Leichtatome festgelegt werden. Da sich in der asymmetrischen Einheit die monomolekulare Untereinheit dreimal wiederholt und die Atomlagen unabhängig voneinander bestimmt werden konnten, hat sich die Struktur in sich selbst bestätigt.

Die Verbindungslinie zwischen den Kobaltatomen stellt die Achse

der monomolekularen Untereinheit dar. Deren beide aromatische Cyclopentadienylringe sind zentrisch an die Kobaltatome gebunden. Wie im Ferrocen besitzen sie einen großen Temperaturfaktor. Der Kohlenstoff-Kohlenstoffabstand beträgt $1,39 \text{ \AA}$, der Kobalt-Kohlenstoffabstand $2,11 \text{ \AA}$. Der Cyclooctatetraenring zeigt noch immer die starke Wannenform des freien C_8H_8 und besitzt daher eine vierzählige Drehspiegelungsachse in Richtung der Verbindungslinie der beiden Kobaltatome. Jedem Kobaltatom sind vier gleichberechtigte Kohlenstoffatome des Achtrings in 1,2,5,6-Stellung zugeordnet. Der kleinere Kohlenstoff-Kobaltabstand beträgt hier $2,00 \text{ \AA}$, der größere $2,96 \text{ \AA}$. Die Kohlenstoffdoppelbindung ist auf $1,43 \text{ \AA}$ aufgeweitet, so wie man es wegen des Elektronenabzugs in die π -Bindung zum Metall erwarten kann.

Die "Trimerisierung" ist durch räumliche Gründe bedingt. Die drei monomolekularen Einheiten sind treppenförmig angeordnet und es läßt sich eine deutliche Schichtung der trimeren Einheiten im Gitter erkennen. Die (110)-Ebene ist Schichtungsebene. Bedingt durch die Molekülgestalt der "Doppelsandwichs" kommen die Fünfringe der einen Ebene bei den Achtringen der anderen Ebene zu liegen. Außerdem liegt noch eine ($\bar{1}$ 12)-Schichtungsebene vor.

Die homologe Rhodiumverbindung kristallisiert im Gegensatz zum triklinen Kobaltkomplex im monoklinen Kristallsystem, die Raumgruppe ist $P2_1/c$. Auch hier enthält die asymmetrische Einheit drei Moleküle. Daraus und aus hier nicht gebrachten IR- und NMR-Daten kann geschlossen werden, daß die Moleküle beider Verbindungen im kristallinen Zustand die gleiche Struktur besitzen. Während also bisher stets maximal zwei Ringliganden in Übergangsmetall-Komplexen in einer axial-symmetrischen Einheit bekannt waren, ließ sich aus der Strukturbestimmung des $(CoC_5H_5)_2C_8H_8$ erst-

malig eine Struktur mit drei solchermaßen angeordneten Ringsystemen beweisen. Die Bedeutung dieses Befundes, insbesondere für die synthetischen Bemühungen um höher-aggregierte Metall-Ring-Komplexe ist evident.

6. Anhang:

Strukturamplitudentabellen

k = 0				k = 0				k = 0			
h	l	F _O	F _C	h	l	F _O	F _C	h	l	F _O	F _C
0	3	22,89	15,80	-5	8	33,84	15,93	-10	2	40,37	27,84
0	4	23,19	19,63	-5	9	39,85	33,66	1	9	54,17	67,95
0	6	27,90	23,53	6	2	31,70	25,78	2	3	56,86	94,34
1	0	21,9	11,94	6	4	31,82	22,38	4	8	54,51	49,04
1	3	20,04	11,24	-6	1	31,72	7,88	-4	6	56,42	62,93
1	5	21,26	22,81	-6	8	35,25	29,32	5	4	59,66	80,63
1	1	29,5	22,30	-6	9	34,09	21,17	5	9	58,94	55,80
-1	5	23,11	21,67	7	0	36,44	29,29	-5	3	52,01	55,70
-1	1	26,06	16,77	7	5	37,53	26,92	-5	5	50,42	47,16
-1	8	23,44	17,43	7	6	39,19	26,64	6	1	56,60	71,63
-1	10	24,16	15,90	8	3	35,08	24,36	-6	5	54,70	46,46
2	7	22,51	7,87	-8	6	39,41	36,08	7	7	54,33	53,72
-2	4	20,48	3,40	10	2	35,30	43,83	7	9	59,98	53,08
-2	6	27,36	14,37	0	10	40,66	36,54	-7	8	50,13	47,80
-3	3	27,15	27,81	2	4	43,26	96,52	8	2	59,99	81,58
-3	6	27,00	13,51	1	7	48,19	50,76	8	5	52,12	49,00
4	1	21,18	20,80	1	6	44,64	48,62	9	4	55,53	73,18
4	3	22,32	10,87	-1	4	42,15	50,62	0	8	63,54	83,26
4	7	26,91	15,37	-1	7	49,60	53,04	-1	9	60,80	77,75
4	9	24,07	16,87	2	1	48,42	70,06	-2	3	63,91	134,19
-4	3	22,47	12,60	-2	5	48,51	63,50	3	7	60,38	72,57
5	1	20,40	6,54	3	3	40,91	33,50	3	9	63,18	68,83
5	8	22,79	14,30	3	6	42,30	36,80	4	0	67,08	116,74
-5	4	29,01	9,89	3	1	40,21	40,23	-4	8	63,40	71,77
6	0	25,40	8,72	3	8	42,61	31,48	5	6	62,04	63,14
6	3	22,96	13,46	-3	4	44,36	51,06	-6	3	64,99	103,83
-6	6	22,48	14,39	-3	7	44,33	47,33	6	5	66,29	77,01
-6	7	20,88	16,31	4	4	43,06	48,80	-7	1	65,87	77,74
-7	2	23,63	12,15	4	6	47,14	46,28	-7	3	60,52	69,05
8	7	26,10	13,52	-4	4	40,11	33,33	10	1	62,93	54,54
8	9	23,67	10,97	-4	5	46,72	49,59	2	5	72,32	122,62
9	0	23,04	20,81	5	0	49,82	46,36	6	9	71,37	80,31
9	1	23,18	16,90	5	3	43,08	45,95	8	6	72,79	86,25
9	7	23,86	17,15	5	7	46,79	34,00	1	2	19,58	20,93
10	4	26,53	16,41	-5	6	48,76	39,31	-7	7	19,22	11,75
-10	4	22,26	17,84	-5	7	45,52	34,71	4	2	18,14	21,99
-1	2	31,12	17,36	6	7	43,48	19,90	9	5	18,75	10,26
-1	6	37,24	27,22	6	8	47,38	36,20	-3	2	17,87	9,05
2	9	34,50	27,61	-6	2	45,14	44,14	-8	1	17,77	11,99
-2	7	37,91	22,33	-7	4	41,23	30,58	-5	1	16,87	6,56
3	0	37,78	39,13	-7	6	47,09	36,67	3	10	13,16	7,06
3	5	33,38	23,81	8	0	46,92	44,90	-9	2	12,82	7,50
-3	8	31,82	22,26	8	1	46,05	38,04	9	9	10,45	18,02
-3	9	39,71	34,54	8	4	41,67	36,58	-11	1	47,61	49,24
-4	1	31,02	28,90	-8	5	46,83	39,54	10	9	60,87	54,52
-4	2	34,64	32,79	9	8	49,95	28,71	-1	12	53,18	60,61
-4	7	39,48	32,98	-9	3	48,30	37,59	-6	10	52,29	48,85
-4	9	32,36	28,88	-9	4	41,04	30,30	11	1	50,27	50,91
4	10	31,42	24,86	-9	6	44,08	39,18	12	6	59,82	65,19
5	2	31,73	31,45	10	3	49,01	39,19	13	4	52,51	71,92
5	5	39,93	24,28	-10	3	41,40	29,45	10	8	53,30	43,60

k = 0				k = 0				k = 1			
h	l	F ₀	F _c	h	l	F ₀	F _c	h	l	F ₀	F _c
-3	12	47,98	47,27	-13	3	23,67	25,56	0	7	24,66	14,83
-4	13	42,64	47,15	14	4	27,24	36,89	0	8	28,31	18,76
8	10	42,16	27,12	14	0	22,16	21,58	0	-3	24,97	14,58
-8	8	44,61	40,43	10	7	26,29	26,32	0	-4	29,12	50,56
9	2	42,94	46,20	10	5	28,62	31,36	0	-8	29,49	0,38
-11	3	46,88	41,85	-10	5	24,57	22,82	0	-9	20,78	20,34
-12	1	40,96	35,29	5	10	16,02	7,10	-1	9	26,29	13,62
12	5	46,97	36,33	-5	13	14,89	5,76	1	4	23,49	19,63
-12	5	40,09	47,00	6	10	14,52	12,40	1	6	23,81	13,88
12	7	49,05	45,80	-7	10	15,17	16,89	1	9	21,55	15,07
-2	11	37,99	35,33	-9	10	13,23	15,82	-1	-1	24,76	30,56
-4	10	37,48	29,45	-9	8	12,86	13,99	-1	-9	26,79	21,17
-5	11	31,65	23,06	-9	9	18,42	13,08	1	-3	23,68	14,41
-6	11	32,65	27,60	11	3	17,84	12,77	1	-8	28,11	24,49
7	10	33,09	32,06	11	4	15,81	18,98	-2	2	28,96	31,70
-7	12	34,09	47,89	-11	6	10,45	19,90	-2	4	28,75	23,47
-9	7	31,33	25,34	-11	5	13,37	8,39	-2	6	27,85	17,73
-11	2	33,92	28,49	-11	7	17,60	7,87	2	2	24,45	20,97
11	7	39,50	33,47	12	2	19,16	22,96	2	4	23,14	9,92
-12	2	32,08	28,28	13	0	18,38	10,28	-2	0	29,13	27,08
-12	4	32,00	25,68	-14	3	18,09	19,07	-2	-2	20,40	15,55
-13	4	32,31	36,28	0	1	7,12	4,24	-2	-4	29,44	21,63
-10	8	30,83	28,63	-1	3	4,38	0,72	2	-2	23,40	17,16
-10	6	36,1	31,84	-2	2	9,73	8,92	3	-6	28,89	18,17
0	11	23,78	14,27	3	2	2,99	5,53	-3	1	23,17	10,12
0	14	20,47	13,02	-6	4	4,41	2,34	3	0	29,35	20,63
-1	11	23,35	13,61	7	1	9,04	7,33	3	3	27,24	4,85
-1	13	25,09	22,20	-8	2	4,48	5,85	-3	-2	24,81	18,75
-1	14	28,81	39,04	13	3	7,71	8,26	-3	-3	29,33	16,82
-2	10	25,57	23,33	-14	2	2,91	1,86	4	-1	29,47	24,31
-2	13	26,74	23,64	-10	9	1,00	2,31	-4	7	23,34	12,33
-2	14	29,95	44,15					-4	8	24,52	8,36
-3	11	24,01	11,04					4	0	29,23	16,89
-4	11	27,74	9,86					4	3	20,01	14,90
-4	12	23,27	25,06					4	4	28,37	17,45
-5	10	25,62	17,31					-4	-1	27,93	23,78
-6	12	29,33	33,62					-4	-3	29,28	29,33
-8	10	26,94	35,29					-4	-6	26,36	11,74
-8	7	28,32	21,35					-5	2	20,04	16,15
-8	9	25,47	19,39					-5	6	24,41	12,28
11	2	22,24	16,78					5	2	26,94	22,98
-11	4	22,49	21,53					5	4	22,74	16,28
11	0	21,51	12,87					-5	-3	27,00	20,97
11	5	25,81	8,53					-5	-4	25,23	16,67
-11	8	20,40	25,65					-5	-9	23,91	10,34
-12	4	26,99	29,13					-6	6	28,14	23,16
-13	1	29,29	25,19					6	-6	27,89	18,96
-13	3	23,67	25,56					7	-7	23,80	17,28

k = 1				k = 1				k = 1			
h	l	F _O	F _C	h	l	F _O	F _C	h	l	F _O	F _C
-7	6	26,56	23,45	5	1	33,54	31,41	-2	9	47,92	46,12
7	7	21,90	15,00	-5	-1	33,79	26,24	-2	-1	48,56	70,23
-7	-4	21,01	15,47	-5	-2	31,76	19,11	2	-5	43,39	44,09
-8	5	21,59	10,72	5	-1	37,51	22,10	2	-9	42,61	35,94
8	0	24,82	12,29	5	-3	33,96	26,43	2	-10	46,68	41,42
9	3	22,61	10,42	-6	3	34,44	25,06	3	-4	45,81	48,13
-10	-2	23,90	19,83	-6	5	37,92	18,41	3	-5	40,27	35,51
9	-4	26,88	15,53	-6	8	39,29	30,60	3	-8	45,88	44,63
0	10	37,09	25,28	6	0	39,17	33,49	-3	7	48,15	46,46
0	0	33,03	10,96	-6	-5	39,67	29,06	3	4	45,11	57,34
0	-5	35,29	29,51	-6	-6	34,41	25,81	3	1	40,92	49,67
-1	3	33,72	42,40	6	-2	35,67	17,70	3	7	49,77	43,97
-1	8	32,68	27,19	7	-6	31,16	20,97	3	8	42,69	27,44
1	2	33,68	43,00	7	1	31,21	22,89	4	-4	47,06	47,63
1	5	37,72	39,07	7	4	39,29	34,23	4	-5	42,84	37,02
-1	-3	38,40	47,71	-7	-7	30,65	23,53	4	-7	40,16	36,00
-1	-5	30,50	26,68	8	5	30,25	18,08	4	8	43,44	28,64
1	-7	35,81	29,26	-8	-5	36,05	22,02	-4	-8	43,38	36,98
1	-6	31,97	30,84	-8	2	37,83	21,19	4	-10	41,10	34,74
1	-10	32,09	24,77	8	1	32,67	21,18	-5	-7	46,62	35,41
-2	3	31,85	42,38	8	6	36,75	26,92	5	-5	43,52	39,30
2	8	38,70	24,46	-9	4	35,04	30,98	5	-7	46,03	46,70
2	9	36,81	24,39	-9	5	33,09	25,58	5	-8	42,38	24,20
-2	-3	33,09	25,84	9	1	35,27	27,79	-6	2	40,24	35,99
-2	-5	39,96	34,41	9	6	39,30	22,58	-6	9	45,57	38,60
-2	-8	37,28	31,16	-9	0	36,73	30,01	-6	0	46,01	46,25
-2	-9	37,94	35,22	-9	-1	34,70	24,83	-6	-8	45,22	31,84
2	-4	37,62	36,93	-9	-2	30,73	25,39	6	-1	44,14	28,64
2	-6	33,94	27,94	-9	-4	31,42	25,14	6	-3	44,72	33,25
2	-8	33,46	32,15	10	-1	31,91	19,23	6	-5	43,45	39,75
3	-2	39,01	36,41	-10	-4	35,53	36,54	6	-8	47,69	36,52
-3	4	39,87	34,44	-10	-3	32,84	26,72	-7	-3	43,06	40,56
-3	5	34,19	36,24	10	-3	33,87	30,32	7	-1	41,51	28,42
-3	6	31,58	23,05	8	-2	38,79	37,06	7	-4	47,22	38,80
3	2	36,99	29,10	8	-4	34,22	30,36	-7	3	41,39	30,50
3	6	35,81	13,41	8	-7	33,66	26,21	-7	7	43,32	32,14
-3	0	35,80	35,69	9	-3	30,23	19,33	-7	8	46,18	33,06
-3	-5	39,91	32,90	9	-6	34,01	19,94	-7	-6	45,55	30,67
-3	-1	34,27	23,50	9	-5	30,95	24,59	-8	6	44,38	36,84
-3	-7	36,74	20,34	0	2	42,67	68,42	8	3	47,45	50,01
4	-6	33,30	20,42	-1	2	42,05	70,89	-8	-3	47,82	41,07
4	-8	34,95	21,97	-1	7	49,64	53,67	8	2	44,86	47,71
4	2	31,61	38,15	1	0	45,02	79,92	-9	1	41,24	32,55
4	5	31,49	17,16	-1	-7	43,04	49,87	-9	-6	47,81	39,30
4	9	36,66	33,21	1	-5	40,09	34,36	-11	1	43,60	46,83
-4	-5	34,31	29,16	1	-1	44,02	50,91	10	0	40,82	41,87
-5	9	38,18	30,05	-2	5	40,93	42,06	8	-1	43,35	35,63

k = 1

k = 1

k = 1

h	l	F _O	F _C	h	l	F _O	F _C	h	l	F _O	F _C
8	-3	41,28	29,45	10	-4	51,65	47,53	-5	7	17,13	8,89
8	-5	48,67	38,48	0	6	63,83	95,36	6	2	17,17	9,63
9	-2	43,86	36,40	0	-2	61,18	228,01	-7	2	17,31	11,09
0	4	56,27	88,07	1	7	64,56	67,11	1	-4	16,88	10,02
-1	5	53,82	72,97	1	8	63,80	73,00	2	-1	15,77	11,18
1	1	50,57	69,24	2	1	67,29	152,58	3	-3	15,14	3,67
-1	-8	58,87	79,07	2	-7	68,98	91,52	-7	-2	15,40	11,75
1	-2	50,63	85,20	3	5	67,45	89,33	0	5	14,10	8,40
1	10	55,37	63,12	4	-2	63,45	103,76	0	-1	14,82	7,54
-1	10	55,43	58,34	4	-9	62,24	66,14	-1	-2	14,55	12,38
2	5	52,49	60,32	-4	4	60,00	85,94	-2	8	14,20	8,45
2	7	52,69	54,02	5	8	60,46	56,86	2	0	14,64	5,42
3	-9	51,39	45,13	-5	-8	63,04	68,84	-5	1	14,53	6,89
-3	8	58,11	62,70	5	-2	60,81	71,80	-1	4	13,07	4,75
-3	-6	59,89	70,78	-6	1	67,29	115,47	-9	-7	13,14	12,38
-3	-8	58,70	55,56	6	5	64,67	65,84	5	3	12,91	4,41
3	10	55,31	54,80	6	6	63,87	61,10	6	1	12,73	1,54
-3	10	59,11	57,95	-6	-1	61,04	64,99	-9	3	12,24	7,55
-4	6	58,23	64,37	-6	-7	64,58	70,08	-1	-4	11,84	7,29
4	6	54,18	50,54	7	-3	61,86	65,43	-3	9	11,70	3,74
-4	-2	53,10	100,34	7	5	65,81	80,29	3	9	11,72	0,45
4	10	57,26	70,20	-7	-8	60,58	51,07	-5	4	11,90	8,57
-5	5	52,70	56,19	9	0	62,82	86,26	11	-1	11,13	8,00
-5	8	57,20	71,09	-2	1	77,53	303,85	2	-3	10,20	3,61
5	0	51,88	62,16	-2	-7	70,54	109,91	0	11	18,57	20,31
5	7	52,31	44,56	-4	-4	74,20	130,70	0	14	15,41	17,01
-5	-6	55,34	56,01	6	7	76,65	92,86	-1	12	10,91	9,01
-6	7	59,49	51,68	6	-9	44,73	37,08	-2	12	10,89	5,83
-6	-3	52,28	62,57	-8	4	70,33	83,81	2	-14	17,95	22,54
-6	-9	54,99	46,43	-8	-4	73,69	98,14	-3	14	17,29	22,75
6	-4	58,55	60,38	6	3	39,57	34,74	3	-11	12,29	15,46
6	-7	52,60	44,28	-1	1	19,44	11,43	5	-10	17,68	11,92
7	3	55,82	64,25	-1	6	19,89	12,94	5	-12	10,29	10,98
7	-2	50,82	43,81	2	3	19,87	3,65	-6	11	17,02	20,15
7	-5	58,04	56,95	-3	-4	19,96	14,30	-7	11	12,00	16,67
-7	-5	58,71	51,65	4	1	19,40	7,88	-8	10	10,53	14,24
-7	1	53,42	58,72	6	9	19,50	13,06	9	-10	18,69	18,67
-7	4	52,68	47,61	7	0	19,80	11,26	-9	7	16,84	13,37
7	8	57,64	42,91	-8	-2	19,27	8,63	-13	-5	12,62	13,10
-7	-1	52,36	36,30	0	-7	18,93	16,81	-10	-6	18,86	9,47
-8	3	54,36	52,51	-3	2	18,84	16,19	-11	-4	17,95	12,41
8	4	56,56	62,01	-5	0	18,93	11,13	-14	0	17,17	10,54
-8	0	51,20	53,56	-5	-5	18,01	15,67	-13	-3	19,17	15,12
-8	-7	50,35	33,96	9	5	18,96	17,01	12	7	19,64	15,65
9	2	59,10	81,14	0	3	17,52	10,53	-12	+7	18,68	17,03
-9	2	54,29	52,74	3	-1	17,21	9,11	-12	6	19,38	21,19
-10	1	58,14	51,01	-3	3	17,37	10,45	-11	+5	11,30	7,33

k = 1				k = 1				k = 1			
h	l	F ₀	F _c	h	l	F ₀	F _c	h	l	F ₀	F _c
12	1	10,63	14,21	13	-1	22,53	23,05	5	-11	44,26	36,18
11	-2	19,33	13,32	14	-1	28,99	32,89	-7	10	43,42	37,96
12	-2	15,24	15,11	11	2	24,27	15,81	7	-10	45,18	47,00
13	-3	13,23	16,38	-14	2	24,67	27,94	9	10	46,38	41,38
9	-9	19,63	18,49	11	3	29,47	9,46	-9	9	46,08	42,29
0	12	22,52	13,59	-14	3	22,68	17,91	-9	-8	49,38	39,30
-1	14	22,31	33,19	0	-12	39,66	44,20	-12	-4	41,00	40,76
1	-14	27,67	40,52	0	-13	36,91	45,16	10	8	44,60	36,61
-2	13	22,88	12,83	+1	-11	38,42	41,55	-10	0	47,54	37,62
2	-11	27,63	27,77	1	-13	30,38	29,53	-12	-1	40,88	31,61
2	-13	17,05	26,45	-4	12	37,28	29,07	10	6	46,59	39,10
3	-12	24,34	9,97	4	11	30,22	15,69	13	6	45,25	50,36
4	-13	29,55	36,46	4	-11	39,89	32,65	12	5	44,39	39,37
-5	11	24,77	19,69	4	-12	38,62	35,82	13	2	47,47	53,26
-6	10	28,84	21,59	5	10	38,87	34,03	12	-3	46,07	44,40
6	10	27,17	13,47	5	11	37,99	41,37	8	-9	48,54	50,53
7	-11	25,56	28,99	6	11	34,16	22,77	9	-8	43,88	39,59
-7	9	27,17	13,90	6	-12	39,78	40,16	-3	13	52,68	68,11
7	-9	21,72	14,98	-7	12	30,04	38,85	-5	10	53,57	43,73
8	-11	20,85	32,55	7	11	34,31	20,41	8	11	52,56	32,66
-8	9	21,36	27,27	-7	-9	38,94	21,56	8	9	56,55	45,87
8	8	24,78	16,83	8	-10	32,01	35,56	-12	0	51,02	50,43
-8	-9	24,65	14,85	-8	8	36,56	37,91	-10	-5	57,82	59,67
-9	8	22,88	20,93	9	8	32,66	20,93	10	7	58,62	59,54
9	7	28,27	21,18	9	9	39,26	23,02	11	5	52,30	51,29
-9	-9	20,25	26,75	-13	2	38,80	39,59	11	-3	51,82	47,82
-12	-6	20,57	18,36	10	-7	39,40	38,38	7	9	65,04	48,88
-11	0	27,65	23,62	10	-8	34,81	35,79	-11	-3	63,44	70,97
-13	0	24,18	26,14	10	9	36,44	23,12	-10	-1	66,49	67,76
-11	-5	27,93	15,43	-10	9	34,84	37,04	8	10	70,97	51,08
-12	-2	25,52	17,38	-11	-1	35,73	33,60	-8	-8	73,39	70,11
-10	7	26,65	27,44	-11	4	35,51	33,88	10	2	29,61	20,81
11	7	20,48	15,15	12	4	33,15	28,06	5	5	3,81	3,26
-11	7	28,24	24,85	13	4	32,33	36,08	-6	4	1,00	2,42
-10	8	21,93	21,11	-10	6	32,45	35,77	-6	-2	7,72	11,22
11	8	20,77	21,57	-10	2	30,57	19,57	-9	6	4,19	6,69
-11	8	27,38	28,92	12	2	37,63	36,25	-9	-3	8,83	6,13
-13	-1	24,23	19,98	12	3	39,51	33,15	-5	4	4,11	0,66
-12	4	21,57	22,81	-12	3	33,82	27,43	0	-14	5,75	14,23
12	-4	24,35	30,30	-13	3	39,59	38,82	2	11	1,00	0,50
-13	4	23,87	32,45	9	-7	31,67	29,57	-4	13	7,04	7,63
10	-6	22,95	17,14	0	-10	40,18	38,86	-5	12	3,02	4,25
12	-6	29,17	30,09	-1	13	45,34	53,70	-11	-6	8,31	2,97
10	5	26,68	12,42	2	-12	42,14	36,28	-12	-3	8,62	11,00
13	0	26,07	25,90	-3	11	40,63	27,54	11	4	1,00	4,95
14	0	29,07	38,87	-4	11	42,27	30,30	11	6	8,21	8,10
11	-5	26,29	17,98	-5	13	41,35	55,43	11	0	1,00	4,00
-10	5	1,00	1,73	13	1	9,37	6,54				

k = 2				k = 2				k = 2			
h	l	F _O	F _C	h	l	F _O	F _C	h	l	F _O	F _C
2	0	19,95	15,24	2	-7	20,36	20,04	5	3	23,70	7,96
-2	3	19,49	19,82	-2	4	26,72	20,83	-10	-4	38,48	32,27
6	2	19,98	7,00	-2	6	28,30	18,37	-10	1	31,67	32,42
-7	4	19,87	12,07	-2	8	28,60	24,84	-10	-1	33,31	20,58
-9	6	19,01	13,35	3	2	20,88	29,72	10	-3	34,57	31,32
3	1	18,38	18,80	3	3	29,97	29,72	0	-2	31,37	23,21
-3	1	18,07	5,26	3	6	21,50	10,95	0	-5	33,49	25,14
4	9	18,48	13,64	-3	0	21,91	15,91	0	-9	38,78	44,64
-1	18,60	5,88	-3	-2	26,98	12,88	1	2	39,39	47,70	
5	-9	17,96	15,48	-3	-1	28,91	18,05	1	4	34,42	35,11
-6	4	17,14	10,49	3	-1	24,88	16,53	-1	-2	38,19	50,06
-1	-3	16,76	8,36	3	-2	24,28	15,01	-1	-5	30,35	31,16
1	-3	16,64	18,16	3	-5	29,59	13,12	-1	-6	31,60	37,46
2	2	16,42	10,54	-3	3	24,23	30,18	-1	-9	36,61	35,00
-2	-7	16,42	17,75	4	1	22,61	18,67	1	-4	34,99	42,64
2	-2	16,52	3,02	4	3	27,01	5,63	-1	3	32,59	37,00
-4	4	16,30	10,47	4	-1	27,64	16,03	2	6	34,95	24,31
-4	1	15,25	7,30	4	-9	27,34	16,16	2	8	33,52	25,91
-4	10	25,88	15,34	-4	3	20,24	19,45	-2	0	31,27	25,10
4	10	28,73	24,97	-4	5	29,51	26,14	-2	-5	31,15	8,51
4	-10	24,21	16,74	-4	7	26,09	8,61	2	-6	37,54	30,25
2	10	22,92	26,19	-4	8	26,81	19,52	-3	-3	32,74	31,71
0	10	28,97	16,56	-4	9	27,44	14,08	3	-8	33,91	19,10
8	5	27,06	22,70	-5	-2	27,31	12,09	-3	4	34,19	30,43
-8	3	27,69	21,84	5	-8	25,93	14,46	-3	5	36,81	29,08
-8	-3	28,10	15,24	-5	1	29,65	22,90	-3	8	37,75	29,83
-10	0	28,68	25,70	-5	3	27,71	19,48	4	0	33,60	27,73
-10	0	26,82	17,43	-5	7	21,73	17,80	4	5	34,94	24,29
-10	2	28,50	25,85	6	0	28,20	14,31	-4	0	32,57	27,28
-10	3	28,24	22,02	-6	3	22,18	16,13	-4	-5	32,02	14,91
0	0	25,40	12,25	-6	9	20,38	16,27	4	-2	37,26	26,30
0	4	27,32	22,67	7	-1	25,59	13,21	5	1	37,55	26,22
0	5	26,65	13,61	7	-2	29,76	16,66	-5	0	39,70	39,40
0	-1	28,36	24,74	-7	2	25,78	19,57	-5	-1	32,74	26,33
1	7	20,09	18,12	7	6	20,00	13,26	-6	0	39,63	36,47
-1	-4	27,79	23,60	8	0	20,85	14,55	-6	-7	34,54	27,85
1	-5	28,70	19,14	8	-5	27,75	23,78	6	-1	38,03	24,68
1	-1	23,44	22,58	9	5	21,75	15,23	6	-3	32,24	23,09
-1	4	22,42	16,48	9	3	23,19	15,67	7	0	33,81	21,71
2	3	27,04	33,89	-9	-3	27,64	18,67	-7	0	32,59	26,66
2	5	25,23	21,54	-9	3	26,20	19,76	-7	1	35,40	23,18
2	9	26,61	17,20	9	1	27,96	17,40	-7	-5	38,06	24,50
-2	-2	21,00	17,01	9	0	28,33	18,12	-7	7	32,32	23,09
-2	-4	27,60	29,22	-3	10	35,10	20,86	8	2	30,56	24,24
2	-3	26,59	32,36	2	-10	31,11	26,53	8	-2	32,32	29,24
2	-5	22,57	9,12	1	-10	39,50	32,62	-9	-6	36,92	29,48

k = 2				k = 2				k = 2			
h	l	F _O	F _C	h	l	F _O	F _C	h	l	F _O	F _C
9	-6	32,98	14,86	6	-4	48,39	37,33	-7	6	51,57	45,51
-9	-5	31,23	20,07	6	-5	44,46	31,10	7	7	50,82	36,10
-9	5	38,54	34,21	6	-9	42,83	29,27	-7	-7	55,04	54,60
-9	-4	39,01	29,27	-6	6	45,28	33,27	7	-7	55,08	47,28
-9	-4	38,48	27,62	-6	8	41,54	28,12	7	8	50,98	37,40
-8	-5	46,91	37,14	-7	2	42,32	42,09	-8	1	55,17	60,57
6	3	44,54	42,37	7	-3	43,52	23,50	-8	-2	53,57	53,34
10	4	42,79	37,47	7	5	43,37	30,34	8	-3	54,22	39,69
-10	4	45,27	45,94	7	-5	48,45	40,77	-8	-7	52,23	36,14
-10	-2	45,91	45,90	-7	-6	40,10	27,25	9	6	53,74	52,04
0	9	41,75	36,80	7	-2	43,69	34,38	-7	-2	36,93	21,45
0	-7	44,39	43,97	8	1	42,90	45,71	10	3	61,82	53,03
0	-8	41,01	36,58	8	-6	41,00	31,12	0	2	63,81	148,62
1	1	40,46	37,62	8	-7	44,83	43,16	0	6	64,56	85,04
1	8	40,64	30,33	-9	4	42,35	40,95	1	6	67,68	89,19
-1	2	42,45	47,57	9	2	48,33	55,31	2	-1	61,39	99,71
2	1	42,97	39,69	10	1	51,11	34,53	3	-7	63,29	63,56
-2	-8	40,39	40,45	-10	-2	54,00	51,83	-3	6	61,91	83,93
2	-4	41,98	38,08	0	8	51,30	50,46	4	8	68,71	82,69
2	-9	49,47	50,82	0	-6	53,95	67,33	5	6	69,94	85,63
-2	5	42,09	52,00	1	5	53,50	55,19	-5	-6	34,00	20,36
-2	7	46,07	49,04	-1	0	56,18	97,86	5	-4	67,70	75,42
-2	9	48,07	46,17	-1	-1	55,40	92,87	-6	7	61,33	58,60
3	5	47,02	36,09	1	-7	52,10	54,65	-8	0	63,43	75,44
3	8	47,69	44,69	1	-8	52,14	56,36	-8	2	69,92	103,11
3	-3	41,11	29,56	-1	1	57,02	94,77	8	7	64,63	61,36
3	-6	48,21	47,39	-1	6	55,50	59,32	9	-2	68,14	78,48
3	-9	47,57	32,39	-1	8	57,51	68,50	-9	-2	17,47	17,87
-3	9	46,67	28,97	-1	9	53,73	57,21	-10	-3	72,58	86,38
4	2	45,51	33,54	2	7	52,55	50,87	4	6	70,99	80,44
4	4	45,62	20,71	-2	-9	55,54	58,30	5	-2	75,60	101,12
-4	-2	42,33	36,42	2	-8	53,36	58,16	6	5	75,32	79,03
-4	-4	40,06	34,67	3	9	53,73	49,12	-6	-1	72,49	98,48
4	-6	48,13	40,15	-3	-4	50,76	45,56	-6	5	70,26	89,60
4	-8	42,29	29,89	4	7	54,97	51,36	7	1	71,29	109,29
-4	2	44,09	72,70	-4	-4	50,99	46,71	-8	-6	72,10	70,09
5	2	49,02	48,47	-4	-3	57,43	64,83	8	3	38,53	27,87
5	5	47,81	44,84	4	-7	56,09	58,21	7	3	58,99	69,25
5	9	47,54	35,58	-4	6	56,23	57,19	-2	-1	83,64	182,40
-5	-4	41,42	34,99	-5	-5	50,20	53,39	-9	1	38,91	31,54
-5	-7	47,65	31,06	5	-3	58,26	59,75	-6	-3	94,52	134,99
5	4	44,63	49,44	-5	8	50,64	38,03	1	10	14,85	16,40
5	-1	46,22	45,03	-5	9	55,11	44,53	-4	-1	14,37	2,44
-5	5	45,52	42,35	-6	-2	55,69	55,36	4	-5	14,57	6,37
-5	6	41,48	38,97	6	-6	53,07	45,64	-9	-1	14,94	6,32
6	4	48,48	39,25	6	-8	57,96	54,59	1	0	13,31	7,61
-6	-4	45,28	46,52	-7	-1	59,08	59,33	8	-1	13,30	8,24
6	-2	48,31	41,35	7	-4	50,16	35,74	-2	-6	12,38	15,83

k = 2				k = 2				k = 2			
h	l	F _O	F _C	h	l	F _O	F _C	h	l	F _O	F _C
3	-4	12,31	7,41	-11	-6	21,91	18,42	-10	-6	36,30	28,76
5	-7	12,93	7,00	12	7	25,74	19,82	10	7	31,36	13,70
0	-4	11,86	20,09	-12	7	25,01	34,60	10	-7	30,07	21,62
5	-5	11,13	3,69	-12	3	27,22	25,77	7	9	33,40	20,43
3	-10	10,64	15,03	12	-6	28,30	39,69	-8	8	38,58	33,35
-6	-6	10,05	7,96	13	4	24,57	32,64	8	9	32,04	20,52
-8	6	10,48	3,25	-13	5	26,88	40,76	8	-9	34,31	28,92
0	-14	18,47	20,80	13	-4	21,20	18,49	-9	9	35,76	32,10
4	-13	13,28	7,31	14	1	20,75	10,16	-7	11	42,33	44,62
8	11	18,75	14,09	-14	1	25,99	38,83	7	11	44,76	31,01
0	11	11,99	10,92	14	3	26,06	28,45	6	-11	41,88	45,70
-7	12	12,72	11,28	14	4	22,14	17,75	-2	11	42,95	39,05
3	-12	13,34	9,45	-14	4	26,65	42,43	2	-11	40,18	39,20
5	-10	11,56	9,38	-14	0	28,43	24,22	1	11	48,26	46,49
11	1	19,22	16,26	-10	6	22,62	15,18	7	12	41,71	35,25
11	2	18,33	15,08	-10	7	27,67	26,16	6	12	44,53	36,32
11	6	17,98	18,10	10	9	21,62	16,12	3	12	47,77	50,17
-11	5	18,36	18,52	7	-9	29,41	26,37	2	-12	47,41	59,19
-11	8	11,96	14,03	9	8	23,45	16,73	-7	10	44,62	43,41
11	-2	18,80	21,48	9	-8	20,73	15,29	11	5	42,82	29,08
11	-4	12,74	9,54	9	-9	20,47	22,01	-11	-1	41,51	33,47
12	6	16,22	6,52	-3	14	34,97	49,58	-11	-5	41,25	32,27
12	5	18,81	19,78	0	14	31,35	36,75	11	-5	44,66	53,34
12	-4	17,33	12,42	0	13	34,44	33,74	12	3	43,50	32,64
13	1	15,23	8,44	0	-11	33,53	30,72	-12	0	44,89	49,98
13	7	17,27	11,67	-5	12	30,17	21,35	12	-2	45,27	48,50
14	5	16,11	12,37	-2	12	34,58	35,90	13	2	42,59	51,27
-15	0	13,16	21,72	6	-10	35,83	34,21	13	-2	45,58	51,42
-8	9	18,54	23,99	-11	2	35,81	31,11	10	-6	45,07	43,56
-9	7	13,57	11,21	-11	0	32,53	22,56	8	8	48,81	37,92
-1	14	28,17	42,22	11	-1	36,13	20,91	-9	-7	43,39	31,34
-5	13	22,12	19,39	11	-7	34,09	32,66	9	9	41,00	33,56
-2	13	21,24	15,20	12	1	37,01	34,35	6	11	57,10	44,22
2	-13	24,50	32,14	-12	1	39,35	35,42	-5	11	50,10	44,77
1	-13	24,02	22,36	-12	3	30,39	24,37	4	-11	51,40	53,14
0	-13	21,73	16,56	12	0	34,68	28,50	-3	11	51,34	49,17
3	11	26,39	17,00	12	8	39,10	31,33	2	11	53,22	53,34
1	-11	22,69	15,97	-12	-4	37,98	40,38	-1	11	51,08	52,12
6	-12	26,84	32,31	-12	2	39,70	42,36	5	10	50,79	41,66
5	12	26,29	19,18	12	-5	32,17	47,20	6	10	56,15	47,99
-1	12	27,17	21,37	-13	1	30,10	28,78	7	10	55,83	32,98
0	-12	28,08	27,22	-13	2	30,67	38,36	9	10	56,63	71,01
7	-10	21,56	19,38	13	6	35,86	30,90	-11	1	53,02	48,77
-8	10	23,06	22,69	13	0	32,66	31,63	11	3	54,83	56,49
8	10	29,32	18,15	-13	0	34,52	35,17	11	7	59,03	62,79
-11	3	29,87	26,34	14	0	33,63	50,05	10	5	53,75	39,34
-11	4	25,74	22,58	10	-5	32,89	32,10	-10	5	57,34	60,27
-11	6	26,70	26,37	10	6	33,63	32,58	-7	9	64,70	70,48

k = 2				k = 3				k = 3			
h	l	F _O	F _C	h	l	F _O	F _C	h	l	F _O	F _C
0	7	1,00	0,34	2	1	19,70	9,70	-5	0	20,54	12,03
1	3	7,25	6,87	-3	6	19,80	10,80	-5	-3	23,99	31,53
6	-7	9,22	11,19	4	9	19,49	14,11	-5	9	23,93	16,83
-6	1	4,49	2,51	-6	2	19,18	7,88	5	-8	22,29	16,82
-7	8	1,00	0,61	-7	-2	19,54	15,37	-6	1	26,34	14,58
-8	-1	9,74	12,10	-2	0	18,78	8,72	6	-3	24,96	13,15
8	4	6,30	7,83	-2	-2	18,71	12,87	-6	4	26,46	17,05
9	-5	8,24	7,37	-2	-1	18,54	7,61	-6	5	21,27	8,28
9	4	5,36	10,20	-4	1	18,25	18,87	7	0	28,94	21,47
-9	-3	8,68	10,07	1	1	17,99	17,59	-7	0	28,83	22,67
-9	0	9,42	6,74	2	2	17,82	12,13	-8	4	26,98	17,93
-9	2	9,03	3,56	6	7	17,93	10,32	8	0	27,77	26,00
-1	10	14,80	11,45	1	3	16,58	24,19	-9	-5	23,96	16,94
-4	13	2,24	4,62	-1	-5	16,95	17,66	-9	5	28,45	25,40
-8	11	8,22	10,69	1	-3	16,64	8,77	-9	-4	23,11	11,64
-4	11	9,77	6,70	-5	2	16,90	12,95	9	3	25,47	20,23
5	-12	2,46	2,30	-2	1	15,69	10,82	-9	-2	21,99	18,31
-4	12	9,90	14,64	10	-2	21,70	18,61	9	-2	21,17	17,17
11	8	1,00	3,06	-10	-1	27,38	26,58	9	-1	29,66	20,59
-11	-4	8,45	5,33	10	1	25,19	16,13	10	-3	36,61	22,38
11	-6	9,57	13,18	10	3	23,58	11,17	1	-10	32,24	31,27
-12	5	1,00	5,72	0	10	23,36	18,87	2	10	35,77	30,58
12	2	1,00	0,01	-1	10	26,97	23,84	-2	10	38,76	35,88
13	3	1,00	6,83	0	5	25,02	18,14	3	10	30,17	20,01
13	5	1,00	4,97	0	-3	28,15	25,94	0	2	35,95	30,84
-13	-1	1,00	0,69	0	-5	26,63	17,14	0	7	3,9,09	32,67
-14	3	2,49	2,49	0	-6	28,33	4,31	0	-4	35,40	20,44
-10	9	9,60	19,13	1	2	29,79	41,64	-1	0	37,93	38,56
8	-8	9,75	10,94	1	4	22,10	21,41	-1	-4	39,76	44,14
9	7	8,94	8,36	1	7	27,67	14,23	-1	-7	32,28	31,72
				-1	-2	26,68	31,60	-1	-8	38,35	36,59
				-1	-3	27,96	45,99	-1	-9	37,18	24,24
				-1	-1	25,33	26,12	-1	3	30,24	18,75
				-1	9	29,12	24,73	-1	8	35,25	27,78
				2	5	20,15	6,04	2	0	31,00	24,52
				2	8	29,73	27,91	2	3	30,53	21,54
				-2	-3	25,06	25,49	2	6	34,28	24,73
				-2	-8	21,73	25,69	-2	-4	31,61	25,52
				-2	4	25,32	17,31	-2	-5	37,42	41,00
				-3	-1	21,24	6,07	-2	5	37,47	28,89
				-3	3	28,83	26,29	2	-2	35,58	33,48
				-3	4	29,40	30,00	2	-3	38,22	29,05
				-3	8	22,90	12,53	2	-5	32,77	29,50
				-4	6	23,80	16,19	2	-7	32,34	19,68
				-4	7	25,78	13,48	3	2	34,21	26,11
				4	-4	25,74	17,74	3	5	31,56	26,40
				4	-6	27,43	21,45	3	9	34,04	16,95
				5	1	29,02	16,32	-3	0	38,51	43,99

k = 3				k = 3				k = 3			
h	l	F ₀	F _c	h	l	F ₀	F _c	h	l	F ₀	F _c
-3	-8	34,06	31,92	1	-5	45,04	47,24	-1	4	57,73	71,08
-3	2	37,79	41,59	1	-7	44,85	38,30	-1	5	54,25	57,71
-3	7	39,26	31,02	1	-8	46,78	42,30	-1	6	56,35	60,99
3	-4	30,77	22,69	-2	-7	42,13	33,95	1	-6	53,72	49,71
3	-5	34,73	15,43	-2	3	47,98	68,95	2	7	58,41	58,57
4	1	33,75	12,81	-2	6	43,67	37,28	-2	-6	50,20	57,68
4	7	30,01	17,09	-2	9	47,63	49,36	2	-6	56,73	60,45
-4	4	36,24	29,19	2	-9	41,12	35,28	3	3	58,86	55,75
-4	5	34,89	25,11	3	0	48,17	48,05	3	6	57,26	55,35
-4	8	35,37	25,30	3	4	41,66	20,80	-3	-9	54,35	54,70
-4	9	37,62	24,79	3	1	40,58	24,30	-3	9	50,29	42,06
4	-1	36,42	32,42	-3	-3	44,66	30,90	3	-2	59,39	64,10
4	-3	32,75	21,49	-3	1	45,66	54,16	-4	0	54,86	77,02
4	-7	36,73	31,94	3	-9	48,54	34,83	-4	-2	59,35	60,17
5	0	31,01	23,52	4	2	45,30	31,81	-4	-3	45,91	42,34
5	7	36,58	22,82	4	4	42,33	41,63	4	-9	54,09	53,30
-5	4	35,54	29,88	4	5	41,30	30,09	5	2	56,95	70,39
-5	5	32,32	22,70	-4	-1	44,40	36,47	5	4	50,44	44,35
5	-1	37,09	30,97	5	3	43,18	40,70	5	8	56,17	47,41
5	-7	33,76	23,84	-5	-4	47,87	39,87	-5	6	59,80	57,98
-6	-1	39,50	36,12	5	-2	41,36	25,23	-5	7	58,53	57,11
-6	-4	34,35	28,50	5	-3	43,62	32,83	6	-1	50,51	48,89
6	-5	37,60	21,27	5	-5	46,96	37,56	-6	-3	52,68	42,19
6	-8	36,30	24,93	6	1	44,27	37,38	-6	-3	52,68	42,19
-7	6	37,48	32,20	6	2	45,56	38,06	6	6	55,67	48,02
7	-7	32,58	29,86	6	-2	43,10	28,49	-6	7	54,63	39,72
7	2	31,83	23,97	6	4	45,05	32,22	-6	8	56,85	40,71
-7	2	34,68	28,70	6	-4	41,41	33,40	-7	7	51,49	40,65
8	1	37,82	31,81	6	-6	47,80	37,84	7	5	58,77	42,14
-8	1	35,14	29,07	7	6	48,86	27,22	7	-3	56,36	43,80
9	-5	33,97	26,74	-7	-4	43,02	35,66	8	5	53,91	36,11
-9	4	37,53	28,60	-7	4	42,19	34,46	8	4	56,15	53,81
-9	2	37,33	29,57	7	-2	47,08	35,55	8	2	54,06	58,92
-9	1	31,79	22,85	-7	1	48,64	45,58	-8	2	45,19	44,67
10	-1	43,24	42,59	-8	7	44,94	31,85	-8	0	57,86	62,84
10	2	24,32	24,62	8	-6	40,06	27,47	9	4	50,17	53,43
0	-10	44,50	43,29	8	-5	44,34	35,63	9	-4	57,27	55,55
1	10	47,80	41,11	8	-4	44,26	34,93	-10	1	65,75	62,76
-3	10	47,73	37,84	-8	3	24,85	18,37	-10	3	67,80	73,37
0	8	41,56	34,90	8	-1	42,62	47,95	2	-10	60,93	67,83
0	9	40,75	33,43	-9	3	45,49	39,00	0	0	62,25	92,08
0	-7	42,00	42,44	9	2	42,13	41,00	0	4	64,58	85,58
0	-9	43,07	42,62	9	0	44,28	42,24	0	-8	60,36	64,76
1	5	43,19	33,28	-9	0	44,01	42,27	-1	7	63,00	80,15
1	6	45,65	37,63	-10	2	50,44	47,98	2	9	60,05	68,88
-1	-6	48,86	47,07	0	6	50,85	50,04	-2	7	65,21	79,22
1	-2	42,32	41,90	1	9	52,50	47,36	3	-3	69,51	89,60

k = 3

k = 3

k = 3

h	l	F _O	F _C	h	l	F _O	F _C	h	l	F _O	F _C
4	6	68,29	73,89	13	-3	19,13	27,75	-6	10	27,98	20,87
4	-5	62,88	70,59	-14	0	13,13	19,41	7	-10	21,50	16,07
5	6	60,13	51,13	10	-6	18,86	25,04	6	9	23,71	20,76
-5	-2	68,21	67,92	10	8	16,51	15,22	-7	8	22,49	21,36
5	-4	62,40	64,37	-10	9	19,67	24,98	-8	9	23,86	22,61
5	-6	60,02	54,73	1	-11	10,90	8,93	-9	6	26,67	21,06
6	3	67,26	66,38	6	-11	13,74	12,55	9	-7	24,01	18,43
-6	3	60,07	60,36	2	-12	16,80	6,78	-9	8	23,81	19,57
6	8	68,57	63,07	0	-12	15,68	22,90	-11	2	36,01	37,08
7	7	67,47	63,76	-2	12	13,02	13,98	-11	6	32,64	37,47
-7	-3	60,67	44,57	1	-13	17,80	17,64	-11	7	34,72	33,51
7	3	61,77	64,54	-1	14	13,66	13,25	11	-1	39,12	40,97
-8	6	68,10	74,20	8	-10	19,00	26,06	-12	1	30,01	29,57
-8	-1	60,87	57,10	7	-8	13,98	11,44	12	2	35,93	34,31
3	7	72,50	84,24	9	-8	14,56	15,90	12	4	32,70	32,57
3	-1	73,48	111,16	-9	9	12,12	8,63	-12	6	37,58	40,44
7	-1	70,60	101,97	11	1	24,08	12,87	12	-1	39,84	49,57
8	6	72,13	63,93	-11	5	22,09	27,01	12	-4	38,56	57,40
-8	-2	79,83	99,04	11	9	21,56	20,60	-13	3	30,91	35,22
-6	-5	90,11	115,42	-11	-1	25,22	22,48	13	4	32,01	40,92
-8	-3	49,91	43,92	-11	-3	25,17	17,31	13	6	35,81	36,01
0	-2	14,79	2,75	11	-6	22,32	25,28	-14	1	34,40	47,59
1	-9	14,97	17,15	-12	2	28,90	35,59	14	4	32,53	37,46
8	-2	14,22	13,00	-12	5	24,11	31,28	-14	2	34,86	48,33
7	4	13,83	10,79	12	7	23,05	17,64	10	-8	31,43	31,96
-8	5	13,51	7,99	-12	7	21,16	22,81	-10	-4	39,61	33,80
-10	0	12,25	10,93	-12	0	28,31	20,19	10	4	30,42	31,03
2	-8	12,35	4,61	-13	1	26,13	22,59	2	11	37,67	32,49
-6	6	12,81	11,66	-13	2	29,92	26,20	2	-11	33,89	28,12
-9	-3	12,04	7,16	-13	5	22,32	30,38	-1	11	31,97	27,49
-2	2	10,44	7,91	-13	0	29,99	25,36	-5	11	39,43	33,87
-2	8	10,93	9,45	-14	3	24,14	34,58	3	12	33,77	21,11
11	2	13,48	13,76	10	-5	26,50	27,43	4	12	39,63	34,95
11	4	16,10	14,37	10	-7	23,86	23,36	6	12	37,50	21,55
11	7	19,04	12,47	-10	4	24,91	19,55	-7	12	37,16	52,94
-11	8	17,92	14,56	10	6	21,91	21,70	-4	13	33,65	39,90
11	-2	17,86	16,20	10	5	26,47	18,77	0	14	35,42	45,34
12	3	15,40	14,29	3	-11	27,80	21,80	-2	14	30,92	46,42
-12	3	14,78	16,92	5	11	24,46	15,93	-9	10	33,42	46,83
-12	4	15,11	12,91	-3	11	24,19	20,77	-6	9	34,21	28,30
12	5	19,10	12,26	1	12	29,40	29,22	-8	8	37,74	32,62
12	-5	12,17	10,09	1	-12	20,49	23,85	7	-9	39,84	30,68
13	1	15,87	12,17	-1	12	27,07	31,14	9	-6	37,83	27,52
-13	6	14,40	13,81	0	13	16,07	26,39	11	5	49,40	44,74
13	2	17,41	13,84	2	-13	25,02	37,98	12	1	42,66	40,49
13	-1	16,03	16,06	0	-13	29,00	23,66	13	0	46,46	60,03
13	-2	15,79	15,11	-3	13	21,38	22,12	0	11	41,05	39,00

k = 3

h	l	F _O	F _C
3	11	48,34	39,21
4	11	42,02	43,57
4	-11	40,92	38,60
0	12	44,89	45,42
-3	12	40,95	39,59
-4	12	41,17	41,14
-5	12	42,15	39,41
4	-10	44,04	37,06
-4	10	44,60	41,94
-5	10	44,74	27,29
-7	10	40,59	30,98
8	8	49,76	35,11
-7	9	43,99	32,25
8	-9	45,11	55,23
9	6	49,04	44,25
-9	7	43,43	39,77
10	-4	51,56	58,80
6	11	52,03	40,63
8	11	56,77	44,92
0	-11	54,47	73,17
6	-10	59,66	73,94
7	10	52,17	34,81
11	3	67,26	75,11
-10	-5	64,84	62,12
9	8	67,29	81,79
7	11	74,21	69,53
0	-1	7,12	4,27
-2	-9	9,38	14,37
3	8	7,73	6,21
-3	-2	5,92	0,49
3	-6	8,84	9,27
3	-7	1,00	3,71
4	0	2,14	4,27
5	5	3,13	6,27
6	0	8,39	1,44
8	7	9,91	6,83
8	3	9,86	9,30
-13	4	5,03	4,83
1	11	7,40	1,83
-7	11	5,63	7,36
-8	11	8,00	1,43
3	-12	1,00	2,14
-6	12	7,69	6,34

k = 4

h	l	F _O	F _C
0	0	19,54	10,66
-6	7	19,84	8,83
-9	4	18,04	15,29
10	-2	17,34	8,57
2	10	17,05	12,56
6	-7	15,99	12,47
-7	2	15,13	7,90
10	0	22,27	25,27
-10	1	29,80	28,77
2	2	25,35	25,76
-2	10	29,40	24,88
-4	2	22,41	13,48
-4	4	23,63	20,24
4	-1	20,30	11,29
4	-4	24,31	9,10
-3	9	24,16	22,03
2	0	23,22	20,01
2	2	23,51	9,16
2	3	29,17	25,56
2	9	29,44	24,11
-2	0	28,48	15,06
-2	-3	25,53	12,41
-2	3	26,63	13,89
2	-6	29,75	20,82
2	-9	27,56	20,04
1	5	25,40	14,54
-1	0	23,84	19,12
-1	-2	26,00	15,30
-1	-9	25,31	18,42
-1	7	29,68	18,86
-1	9	27,56	23,30
1	-6	20,36	10,30
0	1	21,59	9,19
0	9	26,13	26,05
0	-4	23,54	18,23
-5	7	26,82	18,23
-5	-3	26,47	7,70
-5	1	26,20	28,83
-6	-3	28,07	12,99
6	-1	28,34	16,74
7	-7	21,96	19,67
7	6	21,28	12,85
-7	6	28,45	23,14
7	-6	26,05	22,97
-7	4	27,67	24,32
8	2	26,64	24,24
8	1	22,32	12,64

k = 4

h	l	F _O	F _C
-8	0	24,27	24,50
9	5	27,51	17,05
9	-5	28,96	16,43
9	-2	24,22	12,70
-9	-1	26,59	21,40
9	-1	27,29	14,46
9	0	26,35	25,15
10	2	35,80	36,84
0	-10	39,52	33,64
4	3	33,82	20,70
4	5	31,64	16,50
-4	-2	36,08	28,26
-4	6	30,87	22,85
4	-7	37,26	28,02
3	3	34,95	35,98
-3	-7	37,74	32,11
3	-1	31,80	26,72
3	-8	31,25	13,24
2	1	32,97	23,77
2	6	31,76	24,46
2	8	36,33	26,18
-2	-2	30,17	24,43
-2	-5	33,58	18,59
-2	1	39,89	39,23
-2	6	37,41	31,26
-2	-5	35,74	22,91
1	6	32,17	20,44
-1	-4	36,76	37,31
-1	-5	38,76	36,46
-1	-7	37,18	36,79
-1	5	38,02	32,47
-1	6	36,82	28,53
1	-5	31,76	23,40
0	6	32,79	19,49
0	-2	30,38	17,88
0	-1	31,64	25,25
0	-6	32,47	16,29
0	-7	35,76	10,83
-5	4	39,58	35,07
5	1	39,47	30,54
-5	-1	37,69	17,47
6	8	30,26	19,97
-6	0	33,12	20,93
7	4	36,29	24,93
-7	1	32,34	22,16
8	-6	34,97	32,09
-8	5	34,11	22,14

k = 4

h	l	F ₀	F _c
8	-5	36,11	34,47
8	3	35,12	24,03
8	-2	39,06	34,36
8	-1	32,88	21,65
-9	5	33,72	29,50
-9	3	34,35	28,15
-9	0	36,10	21,23
-1	10	40,93	41,18
2	-10	42,81	42,82
0	10	46,89	49,19
4	2	48,24	45,96
4	6	46,12	30,47
4	7	49,31	40,72
4	8	43,69	31,84
4	9	41,21	32,14
-4	0	46,77	39,71
-4	-1	41,09	20,28
-4	7	42,87	39,72
3	0	42,71	37,81
3	4	46,27	40,96
3	1	46,21	41,24
3	8	47,60	40,30
-3	0	44,86	41,16
-3	-2	46,79	39,96
-3	-3	49,92	38,78
-3	6	42,74	38,33
-3	1	46,62	38,69
3	-2	44,30	29,07
2	5	43,38	36,69
-2	-6	41,65	43,84
-2	8	42,12	34,96
1	3	44,08	38,55
1	1	43,82	42,86
-1	-1	46,79	38,99
-1	-6	49,68	52,67
-1	-8	41,92	27,70
-1	1	40,35	32,88
1	-3	44,67	43,53
1	-9	42,41	39,95
0	2	49,18	53,42
0	4	47,20	41,91
0	7	43,66	36,45
0	8	48,29	45,30
0	-5	49,19	51,49
5	-8	45,69	31,61
5	7	40,54	22,52

k = 4

h	l	F ₀	F _c
-5	6	42,11	36,78
5	-6	45,47	40,23
5	5	43,96	29,37
-5	5	41,00	30,60
-5	3	41,20	38,52
5	3	42,68	31,19
-5	2	49,78	49,55
6	-8	45,98	39,86
-6	6	47,45	38,12
6	2	44,29	31,75
7	-5	43,05	25,37
7	-4	43,78	31,05
-7	-2	46,33	33,73
7	-1	40,91	29,84
7	0	41,56	34,14
8	6	46,11	40,54
8	4	47,52	26,95
-8	-3	42,71	27,53
-8	-3	48,56	31,89
-9	3	47,56	42,58
-4	-3	25,90	11,98
-4	3	25,63	14,00
-4	8	53,89	52,65
4	-2	55,25	51,73
-4	-3	53,04	50,14
4	-5	52,46	44,04
4	-9	51,25	46,44
3	7	59,71	58,00
3	9	57,16	52,98
-3	5	52,40	55,49
-3	7	59,24	58,09
-3	8	54,92	50,28
3	-4	58,46	53,54
3	-6	51,47	52,23
2	7	53,77	59,23
-2	-7	53,40	56,38
-2	-8	56,64	65,11
-2	-9	50,26	48,68
-2	7	54,01	62,89
1	4	56,18	61,62
1	7	58,46	59,13
-1	2	57,26	75,02
-1	3	59,11	79,33
-1	4	51,83	50,68
1	-7	51,56	51,27
1	-1	59,87	70,92

k = 4

h	l	F ₀	F _c
1	-8	51,57	46,21
5	8	51,73	44,83
5	-2	54,30	40,99
5	-1	52,75	46,04
6	6	51,45	26,78
6	5	57,94	46,82
-6	5	50,23	37,72
6	-5	51,43	44,78
6	-4	54,85	40,21
6	3	57,07	49,02
6	-3	54,89	45,80
-6	-2	53,23	48,88
6	1	50,98	43,05
-6	1	52,90	47,51
6	4	54,78	55,50
-7	5	58,02	54,87
-7	-3	58,96	42,00
7	-3	57,89	48,00
7	1	57,34	66,04
8	5	52,87	46,22
8	0	50,49	49,24
-9	2	54,29	49,09
4	0	67,01	80,07
3	5	61,28	57,51
3	-3	65,71	72,32
3	-5	62,47	63,73
-2	5	64,40	81,76
2	-4	60,62	72,58
2	-8	60,67	65,81
1	8	63,78	66,23
1	-2	66,27	90,80
0	-9	60,38	75,91
-5	-2	63,86	46,65
7	7	60,50	61,43
-7	7	61,08	64,46
7	5	65,57	54,05
-7	-1	64,17	66,22
-8	4	61,00	63,71
8	-3	62,18	59,06
9	4	69,08	96,28
-9	-2	61,46	54,31
4	4	75,59	81,64
-3	-1	73,98	86,26
1	0	72,64	103,34
5	4	70,01	71,50
5	0	71,83	92,72

k = 4

k = 4

k = 4

h	l	F _O	F _C	h	l	F _O	F _C	h	l	F _O	F _C
6	7	70,62	55,15	12	-2	23,40	26,63	-12	5	33,01	37,70
-6	-1	76,22	79,75	12	6	20,49	15,19	-14	0	37,50	52,88
7	3	71,03	70,85	13	-1	28,31	36,84	10	-5	37,02	36,37
-6	3	18,42	18,41	-13	3	27,45	32,21	10	7	38,96	27,24
-11	1	11,11	15,01	-14	3	23,75	34,37	1	11	30,87	25,96
-11	3	18,04	16,87	10	4	27,34	24,55	4	-11	33,02	29,28
-11	0	17,34	13,40	-10	4	22,85	17,45	7	11	35,29	20,55
11	8	15,19	12,47	10	-4	20,31	14,02	-1	11	36,02	32,33
12	1	12,38	8,18	10	6	26,48	18,72	-3	11	37,63	28,31
12	2	17,49	16,16	-10	6	24,60	17,03	-4	11	38,62	37,44
12	4	19,70	29,18	10	5	23,61	15,37	-5	11	35,61	23,60
12	-4	17,31	11,39	1	-11	28,29	20,13	0	12	31,29	25,93
12	5	18,45	11,46	2	-11	20,13	21,15	1	12	39,38	44,54
12	7	15,89	14,30	3	-11	23,59	20,18	7	12	35,51	23,28
-12	7	14,97	22,18	5	11	23,65	21,81	-3	12	39,41	31,02
-12	8	12,14	10,51	5	-11	22,49	27,66	-2	13	35,76	45,15
-12	0	10,13	15,42	-6	11	28,94	30,19	-5	10	36,03	24,44
13	3	15,29	12,01	-7	11	21,04	15,30	5	10	32,65	21,88
13	0	16,94	12,53	3	-12	20,06	7,35	1	-10	33,24	28,90
-13	0	12,65	10,29	4	-12	25,60	30,99	-7	-9	38,56	43,62
-14	1	10,06	11,69	0	-12	28,08	29,08	8	7	38,37	28,00
-8	11	19,38	25,90	-1	12	28,13	14,92	8	-8	37,29	40,29
-4	12	12,53	4,47	-7	12	25,92	35,13	-8	9	37,66	33,03
-5	12	19,04	17,30	0	13	25,03	18,37	9	-6	35,25	37,17
-3	13	12,14	16,89	-1	13	26,03	30,16	-11	5	45,86	39,52
0	14	15,81	17,24	-5	13	26,81	34,52	12	-3	44,37	61,14
-1	14	15,80	31,54	-6	10	25,10	24,24	-12	2	41,78	47,10
-2	14	19,51	29,44	-7	10	23,29	19,68	13	4	44,66	69,94
4	10	18,37	21,56	-9	10	26,83	29,60	13	6	47,99	76,29
5	-10	19,83	13,60	3	10	24,21	14,01	10	-3	41,25	37,41
-8	7	13,74	18,02	6	-10	20,68	16,89	10	-6	40,88	48,77
8	-9	17,32	24,46	7	-10	23,91	26,37	-10	7	48,02	46,59
9	7	18,50	11,01	8	10	23,74	18,18	-10	0	47,58	44,05
9	-8	18,62	18,53	5	9	21,11	14,09	0	11	44,45	47,24
11	-1	19,19	27,47	-5	9	28,91	22,11	2	12	41,18	51,37
-11	2	27,78	21,70	6	-9	28,14	17,43	2	-12	42,93	57,25
11	-2	28,43	29,19	8	-7	29,51	21,88	4	12	48,14	53,28
11	3	22,17	10,75	-8	8	29,87	19,74	6	12	49,59	44,94
11	-3	23,94	22,58	8	9	25,76	16,88	8	12	42,54	24,80
11	4	24,67	17,21	-9	7	24,89	23,61	-2	12	48,59	55,47
11	-4	23,86	27,52	-9	9	23,55	17,06	0	-13	42,86	73,88
-11	6	23,65	26,00	-11	4	33,01	37,60	-4	10	42,95	48,73
11	5	20,22	21,43	12	-1	38,86	41,28	5	-9	40,42	30,61
11	4	25,25	23,53	-12	3	34,87	33,62	-9	8	41,20	36,23
-11	7	27,05	29,26	-12	4	33,14	45,91	10	3	55,22	55,81
-11	8	29,71	37,12	12	0	39,01	44,31	-10	3	55,51	54,27

k = 4				k = 5				k = 5			
h	l	F _O	F _C	h	l	F _O	F _C	h	l	F _O	F _C
-2	11	53,08	34,69	9	4	19,87	20,64	4	5	37,02	22,60
5	12	56,13	62,69	5	-1	18,29	10,59	4	7	37,20	21,70
6	9	52,00	39,48	8	0	18,67	8,65	4	9	39,83	25,01
-7	8	50,16	41,46	-9	1	18,56	17,39	-4	2	34,00	18,15
9	6	51,01	57,69	-1	7	17,91	9,83	-4	5	32,70	19,71
11	1	62,32	67,12	-9	2	26,31	21,54	-4	7	32,79	24,18
11	9	63,61	99,03	4	-1	24,94	12,56	3	-3	36,74	22,14
7	9	71,21	81,34	-4	0	25,58	6,51	-3	2	35,01	23,48
10	1	1,00	5,33	-4	4	25,74	16,78	2	-6	33,72	24,60
1	10	7,48	0,72	3	-4	23,65	19,32	2	-7	39,65	33,22
-4	5	4,04	6,96	3	2	27,93	16,91	2	-8	39,76	35,05
3	2	3,48	5,72	3	9	29,33	25,12	-2	-4	35,94	39,08
-3	3	1,00	1,02	-3	8	25,33	15,56	-2	-5	35,05	20,08
-2	-1	1,00	2,07	2	-9	25,76	21,20	-2	-1	33,16	25,31
-2	9	1,00	5,03	-2	-6	29,33	18,93	-2	-9	34,36	18,28
1	2	7,93	7,66	2	3	26,48	18,05	2	9	38,08	29,62
-1	8	4,68	6,51	2	6	22,03	11,83	1	-1	30,60	23,81
5	2	4,28	2,50	2	8	27,24	18,24	-1	-1	30,82	25,84
9	-3	8,91	10,20	-2	2	21,77	17,08	-1	-4	37,77	28,83
-3	-8	11,50	8,60	-2	6	27,74	17,45	-1	-9	34,82	22,26
3	-9	11,93	9,89	-2	7	29,29	17,59	1	3	30,35	21,07
-2	-4	11,67	11,63	1	-8	21,50	15,68	1	1	38,99	34,04
2	-3	11,25	12,07	1	-9	22,16	14,03	-1	3	39,91	26,55
-6	8	11,82	10,06	0	-8	26,05	17,60	-1	8	37,99	24,54
-8	-1	11,55	9,62	0	1	27,71	16,72	0	-9	38,95	42,18
-4	1	10,47	8,28	5	7	21,39	12,67	0	0	33,55	31,87
5	-7	10,96	8,42	-5	7	26,50	22,08	0	5	30,16	14,45
10	-7	9,93	13,69	-5	6	26,39	25,99	-5	5	33,40	21,91
10	9	1,00	7,96	-5	3	23,37	7,69	5	-3	37,88	21,93
-6	12	9,44	14,18	-5	2	29,79	20,36	6	6	37,73	25,05
9	-7	6,32	8,36	6	-6	20,02	13,58	6	-5	33,75	29,89
9	8	7,20	11,93	6	-3	29,72	16,85	6	4	38,95	15,45
				7	-5	27,20	25,73	6	3	39,46	23,50
				7	-4	28,17	14,04	-6	3	37,81	28,42
				-7	2	21,48	19,83	-6	1	39,38	35,02
				8	5	29,44	19,28	-7	6	34,61	25,41
				8	-3	24,05	19,71	7	-3	39,31	24,14
				8	-2	29,12	20,15	-7	-2	32,97	16,51
				8	1	29,35	22,37	7	1	34,27	24,32
				9	0	22,97	17,34	7	0	30,54	21,77
				9	-1	24,39	21,22	8	-5	31,09	31,47
				9	-4	28,63	22,63	-8	4	32,24	28,34
				-8	3	34,79	23,53	8	-1	30,12	14,94
				4	-6	37,95	28,20	-8	-1	30,42	20,78
				-4	-1	32,26	21,82	-9	-1	37,97	31,31
				4	0	32,26	22,99	9	1	30,03	26,07

k = 5

h	l	F ₀	F _c
9	-3	39,18	28,84
4	-7	42,48	34,02
4	3	42,46	29,18
-4	6	47,53	38,76
-4	9	40,54	32,84
3	-1	42,34	25,58
3	-5	44,83	40,17
3	-7	47,84	37,55
3	-8	44,93	45,03
-3	0	45,55	35,62
-3	-1	45,68	29,20
3	4	43,16	31,09
-3	6	45,61	32,95
-3	1	43,92	34,04
-2	0	45,04	35,70
-2	4	45,51	33,64
-2	8	41,43	32,47
-1	-2	40,07	30,16
-1	-7	44,19	36,71
1	0	46,48	47,06
1	2	44,09	38,80
1	9	47,14	45,51
-1	2	43,08	35,06
-1	5	49,66	48,33
-1	9	42,02	30,54
0	-4	43,99	31,31
0	-5	43,51	38,16
0	9	45,57	44,10
0	6	46,95	39,02
0	8	48,01	50,76
5	-8	43,02	41,49
5	-5	46,98	40,72
5	5	44,24	26,95
-5	-4	43,62	26,60
-5	4	42,76	27,69
6	-4	49,01	36,12
6	4	45,21	32,28
6	2	49,30	34,34
7	6	43,28	33,58
7	4	41,98	33,61
-7	1	45,94	41,92
-7	0	43,18	36,55
8	-4	43,49	38,87
-8	2	44,00	37,13
-9	-2	56,46	45,54
9	2	58,24	71,81
4	-2	52,13	42,29
4	-3	55,37	54,75

k = 5

h	l	F ₀	F _c
4	-4	54,37	57,42
4	1	54,47	43,05
4	4	59,90	54,28
4	6	55,17	40,34
-4	8	51,31	51,53
-3	-2	55,60	41,08
3	0	55,41	47,60
3	6	58,50	51,01
3	7	56,72	48,87
2	-2	53,50	51,08
-2	-3	55,62	50,96
2	-4	58,94	55,10
2	5	59,56	58,85
2	7	54,26	48,71
-2	3	55,20	54,98
-2	1	52,16	42,36
-2	9	50,68	49,20
-1	-5	59,75	72,40
-1	-1	53,57	58,30
-1	-6	57,05	64,21
-1	-8	59,05	72,07
1	4	54,12	52,04
1	5	58,25	50,68
1	8	51,54	50,84
-1	4	55,34	56,48
-3	5	56,64	61,24
-7	5	57,85	58,07
0	2	58,00	55,47
-5	8	55,24	48,26
5	6	56,45	45,84
5	4	56,56	39,12
5	-2	56,80	51,01
-5	1	54,06	44,52
5	0	53,88	44,20
6	-7	53,32	49,74
6	7	54,29	40,55
6	-2	58,24	54,36
6	-1	51,56	47,06
-7	5	51,22	47,35
-7	4	51,87	50,48
-7	-1	55,91	46,64
-7	-1	54,00	39,31
8	4	58,14	59,50
8	3	54,33	52,30
-8	0	52,61	40,90
-9	0	53,88	51,70
-5	-3	26,35	16,57
4	2	63,71	62,50

k = 5

h	l	F ₀	F _c
-3	-3	62,72	51,91
3	1	63,25	67,56
-3	3	64,78	77,74
-3	4	64,22	74,23
-3	5	67,29	75,79
2	-1	65,45	86,19
-2	-8	60,05	78,62
2	1	65,05	76,46
-2	5	61,14	59,52
1	-2	61,39	62,67
-3	5	65,58	71,64
1	-4	61,66	66,14
1	6	60,59	55,37
5	8	62,49	60,61
-2	-2	62,58	42,15
-5	-1	64,30	54,08
5	1	62,87	62,87
-6	-3	69,87	64,64
6	-1	60,29	59,20
-7	-3	60,80	47,31
-7	3	69,31	78,35
3	5	72,42	83,37
-1	0	70,81	92,09
-1	1	70,95	91,10
5	2	71,84	82,78
-5	0	77,03	103,33
5	5	72,82	50,76
7	5	85,20	102,49
9	5	15,82	13,06
-11	0	18,27	10,69
-11	8	17,34	23,35
12	2	13,40	16,69
12	-2	16,53	20,57
12	5	14,50	14,33
-13	0	11,91	16,64
-13	2	11,25	11,53
-13	3	19,94	16,37
-13	5	19,14	27,88
-10	1	11,27	12,63
10	-4	10,91	13,47
10	9	15,57	11,68
2	-11	12,03	14,10
4	12	16,72	12,48
0	14	19,17	22,19
0	-12	17,73	20,93
7	10	11,09	11,61
1	-11	10,11	8,11
-4	11	19,71	17,37

k = 5				k = 5				k = 5			
h	l	F ₀	F _c	h	l	F ₀	F _c	h	l	F ₀	F _c
-8	11	14,29	21,11	7	8	26,00	21,17	-9	8	38,92	37,94
-2	13	12,18	16,12	8	-6	25,30	21,87	-9	9	33,94	34,41
-6	10	16,16	12,08	-8	6	29,50	17,49	9	-5	36,78	30,30
7	-7	13,27	13,80	-8	8	20,33	16,09	11	-4	42,67	56,63
-7	8	15,00	14,07	-9	5	25,48	21,85	10	0	45,32	41,13
7	9	16,83	15,99	-9	7	28,89	30,75	10	1	42,39	38,95
-7	9	15,04	7,29	9	-6	27,68	18,36	5	11	40,20	35,72
8	-8	15,70	23,57	9	-7	21,02	16,02	5	12	40,30	32,13
-8	9	17,30	19,35	11	-1	38,59	47,25	0	13	46,16	67,22
11	1	20,62	18,93	11	5	38,70	52,05	-1	-10	40,40	49,48
-11	1	20,29	10,90	-11	5	31,94	33,36	1	10	41,93	46,65
11	-3	25,34	25,26	11	7	38,43	50,86	6	8	41,39	29,13
-11	4	27,94	30,13	-12	0	33,03	30,36	7	-8	42,12	43,98
11	0	22,04	23,88	12	3	34,58	27,17	8	7	41,59	36,61
-12	1	29,84	36,08	-12	3	3,20	32,53	-8	7	47,20	46,44
12	-1	25,38	22,64	12	7	31,27	37,98	8	9	40,80	31,03
-12	2	20,59	19,27	10	4	30,23	28,01	-11	3	53,21	48,00
12	4	25,05	31,46	10	6	39,38	17,07	10	-2	53,12	55,33
-12	4	22,57	30,52	-10	5	35,07	29,44	10	5	53,24	57,41
-10	0	20,26	18,97	3	11	31,73	23,16	5	10	58,37	68,02
10	-1	28,38	24,86	4	-11	37,20	41,31	7	7	56,12	65,64
-10	2	22,65	23,97	6	11	36,84	32,21	8	8	58,74	49,27
-10	4	20,04	16,05	2	-12	35,62	53,76	-9	6	53,37	42,53
10	6	23,08	15,28	0	-11	32,31	41,77	-4	1	4,37	6,71
-10	-5	24,70	33,12	1	-10	38,68	41,48	3	8	1,00	1,87
-10	7	28,56	25,80	2	-10	33,24	32,24	2	0	6,72	3,74
10	8	21,62	20,30	3	-10	39,59	37,34	2	4	7,97	4,35
-10	8	21,86	28,65	5	-10	34,43	30,25	1	-7	1,00	0,21
2	11	22,09	21,58	-2	11	35,43	34,07	1	7	1,00	2,75
3	-11	20,18	24,09	-3	11	30,10	21,58	7	-6	9,73	7,81
0	12	24,23	29,14	-6	11	30,84	33,81	7	2	1,00	1,37
2	12	24,41	24,22	-1	12	32,34	29,33	9	-2	8,44	12,33
3	12	21,88	17,59	-2	12	39,74	50,44	4	-9	10,74	8,74
0	-10	24,21	18,45	-4	12	31,34	35,33	0	-2	10,56	9,49
0	10	26,43	24,14	-6	12	35,62	48,69	0	4	11,47	14,28
2	10	21,76	20,06	-1	13	34,94	43,21	5	-6	12,69	9,16
3	10	21,32	14,81	-4	13	34,88	51,29	-2	-2	13,00	10,26
4	10	29,97	21,83	-2	10	36,42	32,80	-6	-1	14,30	16,57
6	10	27,99	19,40	-3	10	37,81	33,11	11	-2	7,14	13,86
6	-10	23,31	24,02	5	-9	37,59	31,17	11	3	1,00	1,35
1	11	23,33	18,19	5	9	32,62	28,54	11	6	6,44	3,35
-7	11	26,81	21,00	-5	9	36,83	24,71	11	8	1,00	0,28
-3	12	25,65	21,20	6	-9	34,73	36,29	-12	6	1,00	0,68
-5	12	27,92	22,45	-6	9	37,74	35,07	12	0	8,25	6,68
-5	10	27,14	21,23	-6	8	34,92	36,95	-12	5	8,27	5,54
-7	10	24,97	24,09	-7	7	36,77	37,69	-14	2	7,43	8,10
6	-8	23,73	20,83	8	-7	34,95	39,15	-14	1	7,66	13,15

k = 5

h	l	F ₀	F _c
10	3	1,00	3,67
10	-6	9,62	7,88
4	11	1,00	2,23
1	12	1,00	2,46
6	12	8,39	9,46
7	12	9,66	8,31
4	-10	7,16	10,90
-1	10	7,39	4,72
-1	11	9,84	7,44

k = 6

h	l	F ₀	F _c
0	5	19,01	11,37
-2	8	19,78	12,82
-4	-1	19,04	15,17
-7	4	19,82	12,95
-8	2	19,99	20,25
0	1	18,14	9,53
1	9	17,90	11,88
1	-1	17,78	10,80
9	-2	17,45	16,54
2	8	16,66	11,60
3	5	16,44	7,56
-4	3	16,09	12,67
8	0	15,38	12,42
9	1	26,46	23,05
0	7	25,57	19,36
0	-4	28,22	15,74
1	3	24,24	13,24
-1	-8	27,02	17,66
-1	4	28,36	18,77
2	2	23,52	14,19
2	4	27,44	20,99
-2	-8	29,94	23,95
-2	6	27,04	16,25
3	-7	23,12	23,48
-3	7	27,93	18,07
4	8	29,54	26,78
4	7	26,91	19,41
4	7	21,00	13,93
-4	-3	27,89	24,69
4	-3	29,07	17,15
5	-1	23,90	16,07
-6	7	21,71	18,53
-6	-3	29,39	16,42
-6	1	28,40	17,27
-7	6	25,77	22,46
-7	3	28,59	15,77
7	-2	27,32	19,60
8	4	25,61	20,99
-8	3	20,56	19,84
8	1	29,43	23,74
8	-1	27,21	20,96
-8	1	22,96	16,35
-9	0	28,56	25,74
-9	-1	23,10	16,07
9	2	20,77	21,09
0	8	39,90	35,26
0	9	33,32	20,57

k = 6

h	l	F ₀	F _c
0	-5	33,91	25,16
0	-1	38,95	25,71
1	5	39,22	29,14
1	-4	38,06	30,81
-1	8	31,72	19,67
2	7	36,32	12,60
2	6	39,89	28,12
-2	-4	33,85	32,64
3	-8	32,11	29,46
3	7	33,89	28,34
-3	4	35,57	21,25
3	0	39,91	26,74
-3	0	32,15	25,26
-4	7	37,05	26,67
4	-6	38,96	37,56
4	-5	31,48	25,81
4	3	37,39	19,29
4	-2	30,00	20,20
-4	1	39,88	24,17
-5	7	33,78	16,40
5	-5	35,41	30,20
5	-4	37,97	26,82
5	2	31,91	14,84
-5	2	38,39	18,65
-5	0	32,32	20,46
6	6	31,94	19,05
-6	-6	38,54	31,06
-6	6	33,68	26,15
6	-4	31,93	22,58
6	2	34,06	19,51
-6	-2	31,28	14,79
6	-1	34,47	20,66
7	-6	35,19	22,21
7	-5	37,15	26,05
7	-4	34,31	28,99
7	-3	35,54	26,40
7	0	31,08	30,20
-8	4	33,26	31,82
-8	-2	36,92	23,08
-9	1	37,65	31,92
-9	2	39,14	32,27
0	2	46,28	41,46
0	6	43,67	39,95
0	-3	41,21	36,01
0	-7	48,64	54,12
-8	0	41,04	35,43
1	7	49,95	52,19

k = 6

h	l	F _o	F _c
1	8	41,50	37,88
-1	-9	47,89	42,47
1	-2	47,91	41,35
1	-7	49,00	58,68
1	-3	42,43	34,13
1	-6	49,13	46,34
-1	3	40,95	31,90
-1	1	49,18	56,13
-1	6	43,78	30,87
-2	-2	49,48	45,80
-2	-5	42,37	32,93
2	-1	45,76	34,79
2	-6	46,01	42,01
-2	1	43,72	32,75
-2	9	46,39	40,87
-3	6	44,42	31,76
3	-5	48,61	36,66
3	4	42,79	26,81
-3	3	43,54	34,50
3	-2	40,38	22,02
4	-8	40,94	37,07
-4	8	43,38	32,12
-4	6	48,74	39,84
-4	-2	43,60	30,76
5	7	49,02	41,00
5	5	43,80	26,19
5	-3	43,25	33,18
5	-2	45,32	36,16
5	1	40,27	30,96
-5	-1	44,22	29,58
6	-5	42,87	29,00
-6	5	41,46	26,33
6	3	40,66	17,89
6	-3	49,11	53,84
-6	2	43,16	36,27
-6	1	44,23	24,98
-7	5	44,81	35,07
-7	-3	46,19	25,88
-7	2	48,20	39,89
-8	-3	40,21	33,78
8	2	46,09	42,03
-8	3	52,86	37,90
0	-6	51,35	49,56
1	2	54,40	55,91
1	1	51,56	49,60
-1	-2	58,91	58,90
-1	-3	56,34	56,37

k = 6

h	l	F _o	F _c
-1	-4	56,08	68,40
1	-9	50,28	51,18
-1	2	58,49	56,71
-1	5	56,60	56,78
-1	9	50,58	39,79
2	9	50,46	36,41
-2	-3	51,42	46,58
-2	-6	52,27	46,76
2	-2	57,53	56,69
2	-5	56,40	53,89
-2	5	54,61	50,54
-2	7	55,25	46,06
-3	5	50,13	41,25
3	-4	54,97	51,83
-3	-3	51,31	36,82
3	2	58,84	59,72
-3	2	59,15	59,80
3	-1	51,33	44,74
-4	5	50,19	43,15
4	2	50,83	50,91
-4	2	51,64	44,90
4	-1	54,39	50,13
-5	-7	52,21	47,87
5	4	51,66	50,71
-5	1	52,11	38,64
6	4	57,33	49,84
7	2	53,43	53,69
9	0	54,24	52,95
0	-2	60,15	62,25
1	6	67,90	85,77
-1	-1	62,44	59,35
2	5	67,08	69,00
2	-3	60,21	66,54
3	3	66,24	66,90
-3	-2	60,61	59,02
3	1	61,07	52,15
4	0	60,85	67,52
-4	0	62,96	66,33
-5	6	63,61	68,97
-5	5	61,51	64,06
-5	-2	61,95	81,07
5	0	64,19	70,73
6	5	63,70	56,00
7	3	64,89	74,15
-7	-1	65,18	54,71
-7	0	62,21	62,21
-9	-2	66,20	59,54

k = 6

h	l	F _o	F _c
0	0	78,38	99,75
2	3	70,39	76,80
-2	3	71,93	82,66
-3	1	71,04	78,47
-7	1	75,96	89,41
5	6	83,76	92,24
7	5	28,71	36,80
0	10	15,90	14,41
-3	10	14,20	7,81
4	10	11,16	9,98
5	-10	19,16	29,14
1	11	13,23	10,90
2	11	18,31	16,28
-2	-11	13,73	10,84
-3	11	14,86	13,31
4	11	16,47	18,61
0	12	17,34	10,76
1	12	19,38	17,35
2	12	15,83	12,13
-3	12	17,34	9,78
10	1	18,82	12,99
-12	1	17,37	17,34
12	4	16,78	13,85
11	6	15,76	14,17
-11	0	16,83	16,42
-9	9	11,65	15,70
-9	-6	17,47	16,75
9	3	18,08	16,50
-5	10	23,84	17,30
-7	10	21,50	12,44
-8	10	26,13	32,55
-2	11	21,06	20,30
-5	11	28,02	28,16
-7	11	20,24	19,71
-1	12	25,99	19,68
-4	12	22,32	28,22
5	12	20,69	14,00
6	12	28,89	24,98
0	13	27,45	35,58
-2	13	23,80	30,52
-3	13	20,48	22,76
11	1	22,11	17,47
12	1	29,35	27,77
-14	1	22,56	31,31
11	2	25,80	28,09
2	2	20,12	24,67
3	3	22,48	16,70

k = 6				k = 6				k = 6			
h	l	F ₀	F _c	h	l	F ₀	F _c	h	l	F ₀	F _c
-12	3	22,13	20,86	-5	9	30,58	23,97	-6	8	37,56	34,36
-10	4	23,16	21,17	-6	9	34,03	33,33	10	4	1,00	2,38
11	0	25,25	27,32	-7	9	34,09	30,93	-10	6	1,00	1,17
10	5	29,84	37,09	8	-6	38,51	36,80	10	7	1,00	0,31
-12	5	21,29	23,55	8	9	34,71	24,31	10	-1	8,84	8,83
-11	7	20,66	18,48	-9	5	38,74	35,93	-3	9	9,78	13,92
-13	0	27,52	31,70	-2	10	46,02	50,81	-8	7	1,00	0,44
10	2	22,95	20,94	3	10	40,25	35,72				
10	-2	23,22	15,39	0	11	41,06	41,41				
10	-3	27,62	22,71	3	12	41,59	46,85				
4	9	24,75	20,98	-11	1	41,96	50,25				
4	-9	27,55	23,60	10	3	46,31	35,22				
-4	9	26,67	19,49	11	3	46,78	53,18				
5	9	21,17	15,09	3	-9	44,52	33,27				
5	-9	21,76	23,13	7	-8	44,60	61,76				
6	-8	22,79	14,53	8	5	46,71	40,95				
6	-9	26,12	33,83	-8	5	47,80	43,73				
7	7	21,79	17,21	8	7	45,76	25,65				
-7	7	25,46	22,69	-9	6	40,91	41,43				
-7	8	25,11	18,00	3	11	56,00	63,97				
7	9	26,43	25,38	3	9	56,68	51,63				
8	-5	27,48	24,71	5	8	56,21	56,40				
-8	8	23,68	18,38	6	9	57,71	54,88				
-8	9	29,33	33,90	9	-3	56,52	53,75				
9	-4	21,79	18,31	7	11	64,77	64,10				
1	10	30,47	25,07	8	6	69,49	70,63				
-1	10	37,82	36,77	-9	4	62,43	64,67				
2	10	31,51	27,79	-1	0	9,78	5,81				
2	-10	34,07	32,53	1	-5	3,62	6,15				
3	-10	31,65	24,99	2	0	3,00	1,96				
-4	10	33,74	36,87	2	-4	4,89	4,98				
6	10	39,80	34,65	-2	2	1,00	3,91				
-6	10	37,39	39,72	4	-7	9,06	6,83				
-1	11	33,98	32,19	4	6	8,13	6,38				
-4	11	35,10	26,06	4	5	1,00	0,43				
5	11	30,99	26,25	-6	4	1,00	1,73				
4	12	36,48	40,26	8	-3	6,29	3,14				
0	-11	30,32	33,96	-8	0	9,66	5,91				
10	0	31,87	26,99	-4	4	14,24	3,53				
-13	4	36,10	47,67	8	-4	13,72	13,35				
-10	5	33,96	27,90	9	-1	13,62	10,81				
11	5	31,16	28,41	7	6	12,16	5,21				
10	8	34,64	30,86	0	3	11,77	12,52				
-10	8	33,71	45,83	2	-8	10,88	8,56				
11	-1	32,14	33,50	1	-11	8,44	8,78				
11	-2	38,48	47,74	-1	13	4,21	9,44				
10	-4	32,10	32,52	1	-10	6,02	1,74				

k = 7				k = 7				k = 7			
h	l	F _O	F _C	h	l	F _O	F _C	h	l	F _O	F _C
-3	4	17,22	12,87	-3	1	32,49	24,63	-1	-5	44,29	38,95
3	-1	49,25	34,35	1	1	37,38	26,52	-3	6	49,16	45,23
6	-3	18,95	9,75	1	-1	34,30	26,57	-1	6	49,27	41,57
-4	7	18,54	10,47	2	-3	36,24	25,52	3	-7	40,22	30,42
-2	8	15,17	10,04	-2	3	36,98	25,59	2	-7	46,95	43,35
8	3	29,56	23,38	-1	-3	39,39	24,93	1	-8	40,65	39,91
0	1	22,70	19,60	3	-4	39,04	36,85	4	6	49,73	46,52
-6	2	19,68	12,19	2	-4	37,81	29,87	5	-5	42,86	31,54
0	-9	19,39	25,29	3	5	34,53	15,61	4	-4	48,87	36,29
2	-1	19,30	17,28	1	5	34,59	28,71	4	-3	40,92	35,88
1	-5	17,58	17,38	-1	5	30,25	22,67	5	-3	40,13	31,25
4	1	17,75	9,73	-2	7	30,02	22,75	-5	3	43,26	30,49
4	0	17,86	16,87	3	8	33,59	27,37	-5	2	48,04	38,76
7	-5	17,53	13,85	-3	8	32,00	25,67	-4	-1	42,35	31,89
7	0	17,52	9,74	2	8	32,94	26,30	5	1	47,29	43,47
3	-8	15,09	17,12	4	7	31,72	24,48	-7	5	40,39	34,13
0	-6	26,01	24,91	-5	7	38,03	30,73	6	-5	44,54	39,25
0	7	28,32	20,44	5	6	31,06	30,55	-7	-2	49,25	26,40
1	0	29,08	20,05	-5	6	39,21	26,95	-7	2	44,02	37,23
-1	0	29,79	23,60	4	5	34,25	21,34	6	-1	41,48	22,84
3	2	22,50	15,52	5	5	30,88	22,17	-8	2	47,62	40,26
2	2	20,63	18,19	-5	5	33,32	24,86	0	-1	50,56	43,39
-2	2	22,87	11,06	-5	4	33,65	27,96	0	6	53,86	50,50
-2	-3	22,75	14,84	5	-2	30,20	28,58	-3	0	54,58	45,31
3	4	29,24	16,97	4	-1	32,22	17,46	3	1	57,99	53,89
-1	4	29,31	21,23	6	5	39,78	37,05	-2	-1	54,05	44,56
2	-5	21,74	18,61	7	3	35,22	24,25	-3	2	51,93	38,45
-2	5	22,69	24,36	-6	3	38,81	35,30	1	2	50,90	46,08
-2	6	27,07	18,51	7	-1	33,64	24,20	-3	-3	50,71	34,17
1	-7	25,37	22,58	6	0	35,62	17,22	3	-3	50,32	39,59
2	-8	27,00	23,24	8	-3	31,52	23,03	-1	3	53,21	46,43
4	4	26,98	18,06	8	2	37,74	32,78	1	-4	59,87	61,86
-4	3	29,10	20,71	8	-2	36,42	37,09	3	-6	52,08	53,89
-5	-3	21,81	18,17	-8	1	39,53	37,73	-1	-6	52,57	54,32
-4	2	26,22	11,23	0	0	42,45	33,67	5	-7	52,97	61,25
-5	1	28,96	23,22	2	0	44,84	36,34	5	4	56,11	53,90
-5	0	26,28	16,50	-3	-1	48,86	32,98	5	3	54,86	48,00
7	4	20,75	15,73	-1	-1	44,33	45,39	-5	-2	50,45	36,52
7	4	27,44	30,41	-3	-2	42,72	36,69	-5	-1	55,31	40,90
6	2	24,33	14,95	3	-2	46,58	44,72	6	3	50,24	39,66
-6	-2	22,71	21,49	-1	-2	45,99	38,82	7	-2	50,50	43,88
6	-2	27,56	13,47	-1	2	44,71	42,40	7	1	57,74	49,44
8	1	24,95	11,37	2	3	42,16	35,17	-6	-1	58,34	36,72
8	-1	28,78	21,06	1	3	43,86	36,73	-8	3	51,78	47,46
0	-5	34,80	30,24	1	-3	40,02	35,16	-8	-1	53,50	36,25
0	8	31,94	28,80	1	4	44,57	47,37	0	-2	65,22	76,96
3	0	30,36	25,03	2	5	48,31	44,34	0	4	63,25	69,44

k = 7				k = 7				k = 7			
h	l	F ₀	F _c	h	l	F ₀	F _c	h	l	F ₀	F _c
0	-4	61,06	68,30	3	10	26,21	19,97	10	3	37,69	39,51
2	1	69,84	80,87	3	-10	27,71	32,86	10	6	39,76	51,20
-3	3	63,06	67,26	-4	10	25,01	22,69	-10	6	30,36	36,83
3	7	69,61	72,76	6	10	21,48	14,36	-13	0	33,23	46,51
2	7	60,48	50,78	7	10	24,04	20,64	-3	9	39,25	25,91
-1	7	61,85	66,89	-7	10	23,31	21,70	2	9	36,92	33,85
-4	6	69,18	72,75	-1	11	22,86	20,47	-4	8	34,80	31,19
-4	4	67,51	70,26	-3	12	22,79	22,85	5	8	32,41	26,95
4	2	60,41	56,49	0	-11	20,26	22,69	-5	8	36,02	26,04
-4	-2	61,04	49,10	2	12	21,86	25,01	7	7	30,12	25,52
4	-2	65,15	69,67	11	1	29,02	28,36	6	-7	36,50	38,41
-6	1	67,39	66,40	10	2	29,05	22,90	6	8	36,94	28,91
-2	1	77,43	94,19	11	2	20,77	25,42	-8	4	37,53	28,93
-1	8	78,35	51,94	-10	3	24,74	17,13	-8	6	35,54	28,96
-7	-3	78,17	69,81	11	3	26,82	27,49	8	9	36,13	32,22
-6	-3	18,24	19,86	-10	4	20,70	22,50	-8	9	39,54	52,35
-7	-1	83,51	79,41	11	0	21,08	32,51	9	1	30,76	22,34
2	-10	14,37	12,38	-11	5	29,07	30,47	9	-3	31,38	22,66
-5	10	12,43	13,04	-12	0	23,95	24,40	-9	3	33,55	25,79
-2	11	10,70	10,20	10	-1	24,45	20,21	1	10	40,00	42,09
7	11	13,94	13,55	3	-9	24,81	21,10	-3	10	43,57	35,26
0	12	16,46	18,77	1	-9	22,53	20,07	5	10	42,96	39,66
3	12	19,89	22,78	4	-8	29,78	32,47	-4	11	40,01	42,64
4	12	12,98	14,32	7	-7	27,56	27,08	-13	2	40,90	57,67
-4	12	14,49	15,40	-6	7	24,91	23,90	10	7	46,77	66,57
0	13	12,97	18,74	-6	8	25,44	24,48	3	9	42,96	35,13
0	-10	13,95	19,26	7	9	27,25	34,81	7	-6	46,10	55,51
10	0	16,24	17,61	-7	9	24,92	28,64	6	6	43,74	33,93
-10	1	14,47	4,60	-6	9	25,75	20,71	-6	6	46,86	41,64
-11	1	15,90	23,31	8	6	24,93	29,20	-7	7	42,59	43,64
-11	2	18,48	16,83	8	7	20,94	13,97	9	0	40,89	33,95
-12	3	16,68	14,58	-8	8	20,70	20,61	-9	0	49,73	49,30
11	4	19,00	25,59	9	3	23,56	24,29	-9	1	40,62	41,38
-11	6	16,40	16,56	9	4	28,80	34,54	-9	1	48,22	42,94
-10	5	18,63	21,46	9	-4	28,25	27,89	4	10	56,18	64,61
10	-2	13,60	14,78	-9	4	26,87	21,52	-7	6	50,19	50,23
2	-9	10,57	16,67	-9	6	23,04	22,96	8	4	50,52	47,08
-2	9	15,43	13,86	0	10	34,09	28,20	9	-2	51,23	54,88
5	-8	11,98	14,07	-2	10	34,38	26,75	6	7	65,32	66,82
4	-9	11,42	12,84	-6	10	31,03	27,85	-9	2	64,33	74,04
-4	9	17,35	16,09	0	11	32,78	36,62	8	10	70,10	80,00
6	-8	15,33	13,53	1	11	30,41	28,92	0	-3	9,29	11,38
8	-4	10,25	8,81	-3	11	37,87	32,80	0	-8	8,55	18,07
9	2	14,09	4,40	4	11	34,22	31,89	0	9	1,00	0,48
-9	8	16,47	14,00	1	12	39,48	54,75	2	-2	3,36	5,14
-1	10	24,11	23,51	5	12	39,34	46,63	2	4	1,00	0,72
2	10	23,51	19,68	-2	12	38,12	49,45	-2	4	7,00	10,85

k = 7				k = 8				k = 8			
h	l	F _O	F _C	h	l	F _O	F _C	h	l	F _O	F _C
-1	-7	7,58	1,56	0	7	21,01	14,01	-2	0	30,69	18,33
-4	5	7,68	8,88	-2	7	28,20	24,89	5	-6	31,85	26,43
5	2	9,14	2,21	1	6	27,48	22,46	-4	6	35,81	37,94
5	0	5,70	4,42	-1	6	29,31	29,26	5	-4	38,49	29,58
5	-4	14,59	12,22	3	6	24,22	20,26	-4	4	38,23	28,03
-6	0	14,96	13,93	2	-5	26,21	17,53	-4	-3	30,72	31,20
-8	0	14,04	9,65	-2	3	28,77	30,01	4	-3	31,29	14,23
7	-4	13,61	10,23	3	3	25,12	11,44	5	2	32,64	30,03
6	1	13,14	14,37	-1	2	23,50	18,10	-5	-2	34,79	17,07
1	8	12,92	8,07	0	1	26,39	11,43	4	2	32,53	28,27
5	-6	12,67	14,18	-1	1	29,65	10,82	4	1	32,00	18,27
1	6	11,51	11,03	3	1	22,75	18,63	4	-1	34,82	22,88
-4	-3	11,49	11,15	0	0	21,58	18,50	5	0	34,16	25,28
6	-4	11,43	13,01	3	0	28,96	19,39	-5	0	36,33	22,22
1	-10	8,59	7,21	-5	6	20,93	13,44	6	4	35,45	26,44
3	11	5,85	11,94	4	-5	20,74	16,65	-6	-2	38,36	17,52
1	9	7,19	10,05	4	4	24,94	20,58	6	0	35,25	24,09
-5	9	8,34	4,74	5	3	22,43	16,72	7	-1	36,58	30,38
7	6	1,00	0,69	5	-3	27,41	21,88	7	2	31,65	25,59
7	8	5,36	7,67	4	3	29,88	22,85	7	1	37,50	22,15
8	8	1,00	0,45	-5	2	26,79	20,43	1	-6	46,87	53,75
-9	-1	5,22	0,44	-5	-1	21,74	19,66	3	-6	46,68	51,33
-9	5	7,58	7,75	-5	1	23,20	12,46	-3	6	46,81	39,39
-9	9	9,86	16,08	-6	4	26,49	19,40	-1	5	46,65	47,18
				-7	2	29,42	24,16	3	-5	40,59	34,76
				-7	3	27,98	18,26	-1	4	44,04	39,91
				-7	0	20,32	11,64	2	-3	43,33	32,86
				7	-2	21,73	16,23	-3	-2	40,35	26,67
				7	-3	27,67	21,35	1	-1	48,10	47,88
				2	7	36,99	34,80	-3	-1	43,37	36,97
				1	-5	39,35	41,71	3	-1	42,08	39,51
				3	5	33,15	30,58	-3	1	46,47	40,99
				0	4	35,44	31,94	1	0	46,67	34,23
				2	-4	34,18	15,89	-3	0	46,44	41,04
				3	-4	38,25	33,18	4	6	49,82	47,94
				-3	4	38,15	31,03	4	-6	40,55	33,41
				0	-3	32,14	16,84	5	-5	45,27	44,58
				1	-3	34,26	28,48	5	4	41,45	35,62
				-1	3	38,10	24,96	4	-4	43,79	36,22
				-3	3	31,23	19,24	-5	-3	49,45	38,04
				1	2	32,66	23,72	-5	3	41,99	25,22
				2	-2	33,85	22,35	-4	-2	44,47	33,55
				3	-2	32,37	27,22	5	-1	45,29	40,68
				3	2	39,04	32,82	-4	0	41,21	35,67
				-3	-2	32,17	20,58	6	5	49,01	38,70
				-3	2	30,48	23,03	6	-1	44,95	38,15
				1	1	37,35	29,75	-6	0	41,93	32,58

k = α				k = 8				k = 8			
h	l	F ₀	F _c	h	l	F ₀	F _c	h	l	F ₀	F _c
-7	-1	48,14	37,62	-1	10	28,54	26,92	1	11	31,29	35,37
-3	7	53,53	45,84	-4	10	20,43	14,60	-1	11	33,74	38,85
0	6	51,17	54,14	0	11	22,83	19,41	-5	11	30,10	37,47
0	-6	51,67	53,87	-2	11	25,05	25,76	10	3	35,89	48,58
-2	5	51,05	43,80	3	11	28,39	31,38	-10	3	30,07	24,78
2	3	58,89	62,92	-3	11	28,76	35,02	3	-8	36,16	38,57
-5	4	51,16	48,38	5	11	28,85	27,93	2	-9	30,96	41,04
5	-2	57,36	43,28	-11	1	29,96	35,74	-5	7	36,42	37,41
4	0	52,12	42,23	-12	1	21,91	21,37	4	7	37,45	27,50
-6	5	51,90	47,09	-10	2	26,80	33,87	4	9	31,26	29,12
6	3	53,84	61,56	-11	2	20,59	22,14	6	7	30,45	25,22
-6	-1	52,79	33,85	-12	2	22,10	16,76	9	1	30,41	26,53
0	2	66,29	76,89	-10	4	28,00	38,18	9	2	34,75	24,79
2	-1	65,48	68,20	-10	7	21,17	25,96	9	4	31,47	23,44
-4	2	63,51	70,47	-10	0	22,14	28,51	9	-2	36,30	39,19
-2	-1	72,50	76,22	-12	0	20,08	19,21	8	0	33,55	29,23
-6	-3	74,05	65,92	0	-8	23,12	26,52	-8	7	37,05	43,20
1	10	13,31	15,59	2	8	22,24	17,97	-7	7	39,18	38,50
2	10	12,14	7,96	-2	8	21,87	18,27	-7	9	36,21	35,35
3	10	18,25	16,98	1	9	25,30	26,31	0	10	43,11	45,79
4	10	19,86	13,35	-1	9	24,32	29,41	2	11	49,46	75,45
-5	10	11,66	9,66	2	9	25,48	15,49	-11	3	42,50	58,02
-4	11	17,77	16,86	-4	7	21,95	16,18	10	4	41,20	62,37
-2	12	16,82	26,02	4	-8	23,12	26,08	0	8	43,20	33,98
-1	12	16,82	14,80	5	9	20,26	13,62	1	8	41,89	42,84
2	12	19,54	31,23	-5	9	21,31	17,61	-2	9	49,51	41,31
10	1	19,52	14,51	6	8	26,50	19,64	5	8	46,82	43,43
-10	1	19,44	18,84	-6	8	21,49	19,46	-6	7	49,15	52,27
-11	4	11,32	8,84	-9	3	28,98	25,28	8	4	40,05	42,31
-12	4	10,60	11,03	-9	4	28,44	27,80	8	7	41,35	46,54
-10	5	14,93	16,26	-9	6	25,24	18,16	8	-1	30,00	24,85
-11	5	14,64	14,88	-9	7	23,31	27,25	-3	8	54,09	45,79
1	-8	11,60	7,80	8	1	28,60	30,41	-3	9	50,87	52,83
3	8	14,29	9,76	-8	-1	20,80	16,32	-9	0	56,59	58,11
-1	9	12,17	13,43	8	-2	28,03	33,80	9	-1	51,32	51,58
3	9	10,52	12,52	-3	8	24,50	11,49	8	8	56,41	74,22
3	-9	18,75	26,33	4	-4	28,94	26,57	8	0	52,27	40,89
5	-7	18,11	13,17	-8	1	29,13	21,98	-8	2	56,15	53,21
4	-7	14,26	9,30	-8	4	29,87	28,22	4	-4	53,89	60,57
9	0	17,48	9,72	-8	8	21,14	17,91	7	4	63,07	66,87
9	3	17,34	15,77	-7	4	25,82	20,26	-1	7	1,00	2,07
-9	8	12,45	16,31	-7	5	20,40	17,68	-4	5	1,00	0,20
8	3	14,31	7,16	-7	6	22,85	23,80	6	-4	9,60	2,40
8	3	11,56	12,78	-7	8	20,51	24,27	6	2	7,03	2,39
-8	9	13,96	18,60	7	5	20,24	19,68	6	1	1,00	3,03
7	4	19,39	18,61	5	10	38,80	33,70	7	3	8,07	2,26
7	9	14,36	14,25	6	10	30,26	26,32	1	-7	13,83	14,07

k = 8				k = 9				k = 9			
h	l	F _O	F _C	h	l	F _O	F _C	h	l	F _O	F _C
2	-7	15,31	17,28	-2	3	64,55	67,61	1	2	28,65	21,80
3	7	16,48	15,09	-4	-2	62,81	63,34	2	-2	20,93	19,71
2	-6	17,66	12,50	-4	0	60,54	61,71	2	-1	20,24	15,69
-2	6	19,13	13,62	0	4	52,57	58,22	4	-5	27,24	19,57
0	-4	18,46	19,34	2	1	54,60	50,37	3	-5	27,97	26,35
0	-2	16,04	7,47	0	0	57,55	53,08	3	-2	21,45	15,32
-1	-2	19,58	12,01	4	4	57,16	80,74	4	1	29,87	22,63
2	2	18,36	14,01	3	-3	50,00	48,01	5	-4	23,23	19,73
-2	2	12,30	15,00	3	-1	51,17	36,82	-5	3	21,33	17,97
-1	0	19,54	13,57	-3	5	52,04	53,88	-5	-2	21,00	11,18
-4	3	17,47	9,31	6	1	52,54	50,52	-5	-1	25,25	20,73
4	-2	15,92	14,76	-2	5	41,93	37,88	-6	-1	28,65	21,60
5	1	19,24	13,05	2	-3	41,88	35,45	-6	-2	22,49	16,47
-4	1	10,40	9,81	1	0	41,44	39,84	2	10	12,18	13,52
6	-3	19,13	15,41	-1	0	49,99	51,82	-11	0	12,73	19,18
-6	2	17,72	16,17	-3	5	48,80	41,98	-12	0	10,93	12,35
-7	-2	19,82	14,50	-4	4	44,62	54,19	7	1	11,97	9,51
-3	10	5,76	0,78	4	0	40,32	33,62	-7	0	14,75	11,81
4	11	5,53	3,38	3	0	42,76	41,39	7	2	16,87	14,81
2	-8	2,52	1,10	5	2	42,50	32,72	-7	8	19,74	25,96
0	9	9,68	10,25	-5	2	41,40	42,36	8	0	11,51	16,22
0	-9	6,89	8,51	-5	1	42,69	32,06	-8	3	13,22	15,23
-4	8	4,48	2,91	-6	1	43,68	37,92	-8	8	17,71	25,52
-4	9	9,84	11,07	6	-1	49,43	48,95	-9	5	17,46	15,13
-6	6	4,04	6,26	5	3	32,32	26,47	1	8	17,07	16,61
-9	-1	8,96	7,20	0	6	30,51	20,49	-1	9	19,78	19,14
-9	5	2,30	2,37	1	-5	39,41	43,82	3	7	14,42	11,44
8	2	1,00	4,10	2	-5	38,58	33,23	-4	9	16,36	18,75
8	5	1,00	0,48	1	4	30,41	25,39	-5	5	18,54	17,43
				1	-4	32,35	27,93	5	7	10,18	7,54
				-1	3	30,46	23,47	5	9	10,51	9,82
				2	3	31,44	30,38	6	-3	14,66	15,25
				0	-2	31,51	27,01	6	-5	19,07	16,20
				-1	2	39,69	28,79	6	4	15,59	6,37
				-1	1	38,06	27,51	0	10	27,90	29,83
				4	5	36,52	29,21	-3	10	20,11	17,42
				3	5	38,35	37,87	-4	10	25,49	24,38
				3	-4	31,99	32,46	-2	11	20,10	28,64
				-5	0	36,40	32,48	-1	10	21,72	29,72
				6	2	37,58	32,29	-11	1	25,12	41,69
				6	0	33,75	27,19	-10	2	29,23	39,90
				0	6	29,43	34,01	-11	3	22,80	28,03
				0	-4	26,85	20,32	-10	5	20,08	19,74
				2	4	27,51	25,86	7	5	26,60	18,80
				2	-4	23,98	21,91	-7	1	23,77	16,20
				1	3	29,25	22,65	-7	3	20,60	18,81
				1	-3	29,51	30,04	-7	4	24,41	20,20

k = 9				k = 9				k = 10			
h	l	F ₀	F _c	h	l	F ₀	F _c	h	l	F ₀	F _c
-7	7	25,09	21,05	2	7	47,10	49,29	-2	1	51,13	47,19
-8	1	24,52	16,85	4	6	48,30	40,35	-3	-1	54,99	51,20
8	3	22,25	11,18	-3	6	42,62	38,68	3	3	51,10	52,82
8	2	20,46	16,35	5	-5	42,51	54,62	4	2	56,83	80,02
8	-1	27,31	37,12	-6	3	49,76	47,65	1	1	41,33	40,19
-8	5	21,74	16,74	-6	7	41,21	43,47	2	1	41,00	40,08
-9	3	21,82	17,86	8	4	50,56	59,12	0	2	46,07	45,97
-9	4	20,67	16,42	-2	7	54,29	65,07	1	-2	41,14	44,43
1	7	24,64	25,53	2	9	59,74	69,65	3	-2	45,80	52,69
1	-8	23,17	32,97	6	9	54,88	84,50	4	0	45,37	43,81
2	8	22,77	22,77	1	-6	8,61	4,01	-1	1	35,24	28,99
1	9	29,45	19,31	-1	6	4,11	4,27	-3	1	36,43	30,62
-2	9	22,67	27,15	-1	5	1,00	2,38	0	-4	34,15	32,36
-4	6	29,39	24,96	-3	3	9,35	1,16	-1	4	31,71	28,89
3	6	23,89	21,16	4	-2	1,00	3,45	2	-4	32,99	33,76
4	8	28,56	24,61	-4	1	4,93	2,35	-1	3	31,52	18,82
-4	8	23,20	25,54	2	-6	16,00	10,27	3	-3	30,33	20,31
-4	9	20,01	22,14	0	3	17,85	15,86	0	0	36,12	33,07
5	-6	22,30	21,39	1	-2	19,75	18,54	-4	0	32,86	29,69
5	8	22,58	12,31	-2	-2	15,50	7,83	-2	-1	26,77	28,43
-5	8	28,06	24,72	-3	4	19,92	8,93	3	1	26,61	27,75
-6	5	28,51	24,77	-4	2	15,45	14,57	1	-1	24,89	10,57
6	5	23,93	19,42	3	2	11,34	9,97	2	-1	23,98	19,70
-5	10	34,73	45,03	-3	1	16,70	9,26	0	4	21,56	20,23
-10	1	37,89	41,99	-3	0	18,37	11,17	3	-3	21,05	28,46
-10	3	39,55	49,76	-2	19,83	12,67	-3	3	25,50	19,93	
-8	0	34,96	26,65	5	1	11,93	15,59	0	-2	24,88	22,27
-8	1	33,22	26,81	5	0	19,23	14,99	2	-2	21,21	21,03
-8	6	31,91	35,93	-6	2	17,30	10,83	3	2	20,58	22,05
-9	0	31,36	41,87	1	1	13,33	17,16	-3	0	20,93	15,04
1	-7	30,07	34,96	2	0	16,42	13,04	1	9	14,98	10,56
0	8	37,25	30,34	-10	4	9,63	12,73	-5	7	18,86	15,18
0	-8	39,84	50,06	-7	6	1,00	0,18	-6	7	16,53	19,57
3	-6	34,38	27,69	-7	2	4,28	6,49	-3	8	15,82	22,28
-3	7	34,78	32,83	-8	2	8,78	3,47	1	6	17,84	17,88
3	9	30,53	26,85	-9	2	9,51	8,01	2	-6	12,97	19,41
-5	7	37,01	40,07	3	-7	4,40	3,29	1	7	18,09	15,00
-5	9	33,93	36,81	-3	9	8,17	8,50	3	7	13,04	18,04
6	7	35,19	34,18	5	5	9,64	5,04	4	7	10,75	10,33
6	8	39,81	41,63	-6	4	7,98	7,44	-6	4	15,42	11,53
7	0	45,26	42,73	-6	6	5,19	5,42	-9	4	15,76	19,66
-7	-1	46,42	31,87	-6	9	6,47	7,90	3	5	10,14	7,84
7	-1	45,83	47,97	6	-4	7,33	4,87	-3	5	17,14	10,19
7	-3	41,96	50,15	6	3	1,00	3,68	4	5	16,12	10,24
-7	5	42,69	39,92	6	6	1,00	2,59	-5	5	10,31	10,22
8	5	49,63	55,22					-9	5	14,40	16,11
8	6	48,38	60,00					4	-3	11,13	7,29

k = 10				k = 10				k = 11			
h	l	F ₀	F _c	h	l	F ₀	F _c	h	l	F ₀	F _c
5	3	10,20	5,88	4	3	33,64	25,60	-7	0	11,42	17,65
-10	3	16,43	23,46	7	3	35,26	35,42	-9	0	11,42	10,15
6	-2	18,77	16,49	-8	2	31,73	26,29	-1	-1	14,84	15,59
6	1	12,72	15,43	5	1	33,51	35,22	5	1	11,07	8,21
-9	1	10,95	10,50	6	-1	34,21	24,50	-8	1	18,29	14,54
-6	0	14,46	8,42	-7	1	30,97	28,35	1	-2	14,95	8,21
-2	9	21,92	24,05	0	8	40,42	47,93	3	-2	11,02	9,89
-1	8	28,31	31,99	-4	8	48,29	67,38	-9	2	11,77	17,35
0	6	20,71	15,40	6	6	40,48	42,69	0	3	16,23	16,17
-1	6	25,20	25,16	3	-4	45,02	54,67	1	3	14,61	17,60
2	6	29,16	23,62	-4	4	45,14	53,82	3	3	18,33	20,59
5	6	23,73	16,11	6	5	46,96	61,69	3	4	11,59	14,13
-5	6	28,34	22,54	-6	5	40,23	49,69	-8	4	14,08	16,51
1	-7	26,38	58,12	5	-2	41,87	40,93	1	5	17,22	14,69
-2	7	28,41	25,28	-6	1	45,16	45,21	0	1	17,96	15,88
-10	0	24,87	34,26	5	0	40,12	39,64	1	1	10,23	9,11
3	4	21,02	18,86	2	7	52,14	61,65	-1	1	19,57	16,27
-3	4	22,95	27,07	2	5	57,83	85,27	-3	1	12,89	17,70
4	4	23,59	16,16	-2	5	54,98	72,85	1	6	14,04	17,84
5	4	26,23	30,56	-6	-1	66,07	68,38	-2	6	19,60	17,05
0	5	24,91	20,85	1	-4	19,68	24,85	3	6	16,23	11,40
0	-5	27,40	24,77	2	4	1695	14,51	-5	6	18,56	22,49
-1	5	28,14	26,96	1	-3	13,43	17,45	0	7	12,37	14,84
1	-5	21,13	17,07	2	2	15,05	14,54	1	7	14,93	13,16
4	-5	20,35	18,97	-2	2	15,39	9,77	-2	7	18,07	16,68
5	-3	24,09	15,92	-3	2	11,21	4,76	-3	7	15,92	11,08
6	3	28,02	20,19	-4	2	19,27	16,11	1	8	15,53	21,33
-6	3	27,06	21,07	4	1	16,61	15,01	-1	8	13,81	13,20
-7	3	29,61	26,78	-4	1	10,97	12,59	-3	8	12,67	11,85
-8	3	21,35	13,14	1	0	18,47	9,86	0	0	28,70	27,11
-5	2	28,16	24,19	-1	0	15,24	14,37	2	0	25,99	31,79
6	2	23,20	14,23	2	0	16,54	9,93	-2	0	20,01	20,28
7	2	25,30	25,04	0	1	3,30	3,62	5	0	20,10	16,48
-7	2	26,26	18,99	4	-2	3,66	1,84	-5	1	23,27	12,97
-5	-1	25,74	22,78	-4	-1	9,27	2,15	-7	1	20,58	20,63
-5	1	23,66	20,92	3	0	1,00	6,26	1	2	22,58	21,88
-10	1	27,66	38,11	-4	9	6,47	2,54	3	2	25,17	30,55
-5	0	23,45	22,24	1	8	9,80	10,45	-3	2	23,72	22,25
6	0	25,65	26,56	-2	6	7,68	10,36	5	2	22,84	30,19
-8	0	20,75	22,35	-3	6	1,00	3,70	-8	2	29,52	39,29
-9	0	22,58	26,41	-7	6	5,42	5,74	0	-3	26,88	33,77
-5	8	31,65	32,81	4	-4	1,00	1,92	-4	3	25,22	18,62
4	8	35,66	38,22	6	4	8,97	7,26	5	3	26,43	28,97
-4	6	35,78	31,50	2	-5	4,61	5,67	-6	3	21,95	23,87
-1	7	33,73	34,91	7	0	6,64	6,34	-7	3	28,51	28,52
-8	4	34,21	47,67	-7	0	4,58	6,79	0	4	24,93	21,03
3	-5	30,20	36,80					0	-4	23,51	20,08

k = 11

h	l	F _O	F _C
1	-4	25,75	41,46
2	4	21,71	17,48
2	-4	25,77	37,98
4	4	20,66	15,93
5	4	23,45	24,56
0	-5	20,07	26,44
2	5	27,97	31,28
-6	5	26,78	35,84
0	-1	20,95	20,12
-3	6	22,65	22,66
-1	0	30,38	28,37
3	-1	36,54	37,17
4	1	31,04	35,09
-6	1	38,43	48,30
0	2	32,87	32,10
0	-2	38,75	51,22
-1	2	32,14	35,21
-4	2	36,26	42,73
1	-3	36,87	52,58
-3	3	39,35	36,91
1	4	36,91	44,22
-3	4	30,28	23,67
3	5	39,21	54,11
-3	5	30,20	26,51
2	1	34,55	32,51
3	1	34,49	33,93
1	-1	33,04	36,90
4	6	35,11	50,85
4	0	40,45	47,66
-5	0	42,85	51,10
-8	0	41,67	58,34
4	-2	40,78	54,96
-2	3	42,96	46,56
-2	1	46,13	49,22
-4	6	47,54	76,24
0	8	41,10	69,60
2	3	52,03	86,36
0	6	53,46	85,88
-3	0	1,00	1,01
2	2	1,29	1,84
4	2	3,02	3,81
3	-3	8,86	11,37
4	3	7,82	6,14
-8	3	1,00	4,17
-1	4	2,91	1,93
-2	4	1,00	0,63
-7	4	9,29	11,00

k = 11

h	l	F _O	F _C
0	5	5,12	2,88
-4	5	4,21	4,67
-1	6	8,30	4,50
-5	7	7,11	2,96

k = 12

h	l	F _O	F _C
0	0	13,72	12,95
-1	0	17,55	7,94
-5	0	17,27	20,12
-5	1	19,12	19,51
1	4	13,18	12,35
-5	4	19,99	34,19
0	5	10,96	11,00
1	0	24,57	28,06
-4	1	24,60	30,44
0	2	29,16	34,85
1	2	26,98	35,24
-1	2	22,22	26,42
2	2	29,37	41,11
1	3	21,02	21,24
-3	3	27,14	23,75
-2	4	20,77	23,13
-1	5	22,57	26,75
-2	5	22,77	25,98
0	1	26,30	32,26
-1	1	25,77	34,51
-2	1	26,41	22,60
-3	0	30,28	40,63
-3	2	30,81	38,49
-4	2	30,13	46,37
0	4	35,44	58,81
-4	4	31,66	50,82
2	1	35,41	53,26
-3	1	36,20	48,46
-6	1	1,00	3,65
0	3	3,61	6,61
2	3	1,00	0,06

7. Literaturverzeichnis

- 1) H.P.Fritz, H.Keller, Z. Naturforschung 16b, 348(1961)
- 2) H.Keller, Diss. Universität München 1962
- 3) K.S.Brenner, E.O.Fischer, H.P.Fritz, C.G.Kreiter, Chem. Ber. 96, 2632 (1963)
- 4) B.Dickens, W.N.Lipscomb, J.Amer.Chem.Soc. 83, 489(1961)
- 5) B.Dickens, W.N.Lipscomb, J.Chem.Phys. 37, 2084(1962)
- 6) W.Friedrich, P.Knippling, M.v.Laue, Sitzungsberichte der math. und phys. Klasse der bayer. Akad. der Wissenschaften (1912), 303 - 322
- 7) H.Lipson, W.Cochran, "The Crystalline State. Vol.III, The Determination of Crystal Structures" (Bell, London, 1957)
- 8) M.J.Buerger, "Crystal-structure analysis" (J.Wiley, New York, London, 1960)
- 9) M.J.Buerger, "Vector space" (J.Wiley, New York, 1959)
- 10) D.McLachlan, Jr., "X-Ray Crystal Structure" (McGraw-Hill, London, 1957)
- 11) H.Neff, "Grundlagen und Anwendung der Röntgen-Feinstruktur-Analyse" (R.Oldenbourg München, 1962)
- 12) P.P.Ewald, Z.Krist. 56, 129(1921)
- 13) C.Hermann, Z.Krist. 68, 257(1928)
- 14) C.Mauguin, Z.Krist. 76, 542(1931)
- 15) A.Schönflies, "Kristallsysteme und Kristallstruktur" (Leipzig, 1891)
- 16) G.Menzer, Z.Krist. 113, 155(1960)
- 17) W.L.Bragg, Proc.Roy.Soc. London (A) 89, 246 (1914)
- 18) The International Union of Crystallography, "International Tables for X-Ray Crystallography", (Kynoch Press, Birmingham, 1959)
- 19) W.Hoppe, Z.f.Elektrochemie 61, 1076(1957)
- 20) A.Nakamura, N.Hagihara, Bull.Chem.Soc. Japan 33, 425(1960)
- 21) Goldberg, Inorg.Synth. 5, 1190
- 22) F.A.Cotton, G.Wilkinson, J.inorg.nucl.Chem. 1, 164(1955)
- 23) Manual for the use of the Buerger Precession camera, Charles Supper Company Massachusetts
- 24) R.W.G.Wyckoff, "Crystal Structures", Vol.I(Interscience Publishers, New York, 1960)

- 25) B.Delaunay, Z.Krist. 84, 131(1933)
- 26) K.Anzenhofer, R.Huber, "Lorentz-Polarisationsfaktor-FORTRAN-Programm"(Abteilung für Röntgenstrukturforschung am Max-Planck-Institut für Eiweiß- und Lederforschung, München)
- 27) Ein von R.Huber modifiziertes FORTRAN-Programm für Fourier-synthesen von S.Bloch, D.R.Holden(U.S.Nat.Bureau of Standards)
- 28) K.Anzenhofer, R.Huber, "Wilsonstatistik-FORTRAN-Programm"(Abteilung für Röntgenstrukturforschung am Max-Planck-Institut für Eiweiß- und Lederforschung, München)
- 29) R.Pepinsky, J.M.Robertson, J.C.Speakman, "Computing Methods and the Phase Problem in X-Ray Crystal Analysis"(Pergamon Press, Oxford, 1961)
- 30) Ein von R.Huber erweitertes Programm von W.R.Busing, K.O.Martin, H.A.Levy, "OR FLS, a FORTRAN Crystallographic Least-Squares Program"(Oak Ridge National Laboratory, 1962)
- 31) W.R.Busing, H.A.Levy, "OR FFE, a Crystallographic Function and Error Program"(Oak Ridge National Laboratory, 1962)
- 32) D.W.J.Cruickshank, A.P.Robertson, Acta Cryst. 6, 698(1953)
- 33) J.D.Dunitz, L.E.Orgel, A.Rich, Acta Cryst. 9, 373(1956)

Lebenslauf

Ich, Erich Friedrich Faulus, ev.luth., wurde am 9.10.1937 als drittes Kind des Bauern Leonhard Paulus und seiner Ehefrau Justine, geborene Lamprecht, in Weiherhof bei Neustadt/Aisch geboren. Von September 1943 bis Juli 1948 besuchte ich die Volksschule in Schauerheim. Im September 1948 kam ich an das Humanistische Gymnasium in Neustadt/Aisch, wo ich im Juli 1957 die Reifeprüfung bestand. Im Wintersemester 1957/58 begann ich das Chemiestudium an der Universität Erlangen. Dort legte ich im Juni 1960 die Diplom-Chemiker-Vorprüfung ab. Im Wintersemester 1960/61 setzte ich das Chemiestudium an der Universität München fort. Der Diplom-Chemiker-Hauptprüfung unterzog ich mich im Mai 1962. Bis Dezember 1962 fertigte ich im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. E.O.Fischer unter der besonderen Betreuung durch Herrn Priv.Do. Dr. H.P.Fritz meine Diplomarbeit am Anorg.Chem. Institut der Universität München an. Das Thema der Arbeit lautete: IR-spektroskopische Untersuchungen an Cyclopentadienyl-Metallcarbonylen. Die vorliegende Dissertation führte ich am Anorg. Chem. Institut der Universität München unter Leitung von Herrn Priv. Doz. Dr. H.P.Fritz und am Max-Planck-Institut für Eiweiß- und Lederforschung, Unterabteilung für Röntgenstrukturforschung, München, unter Leitung von Herrn Prof. Dr. W.Hoppe durch.

